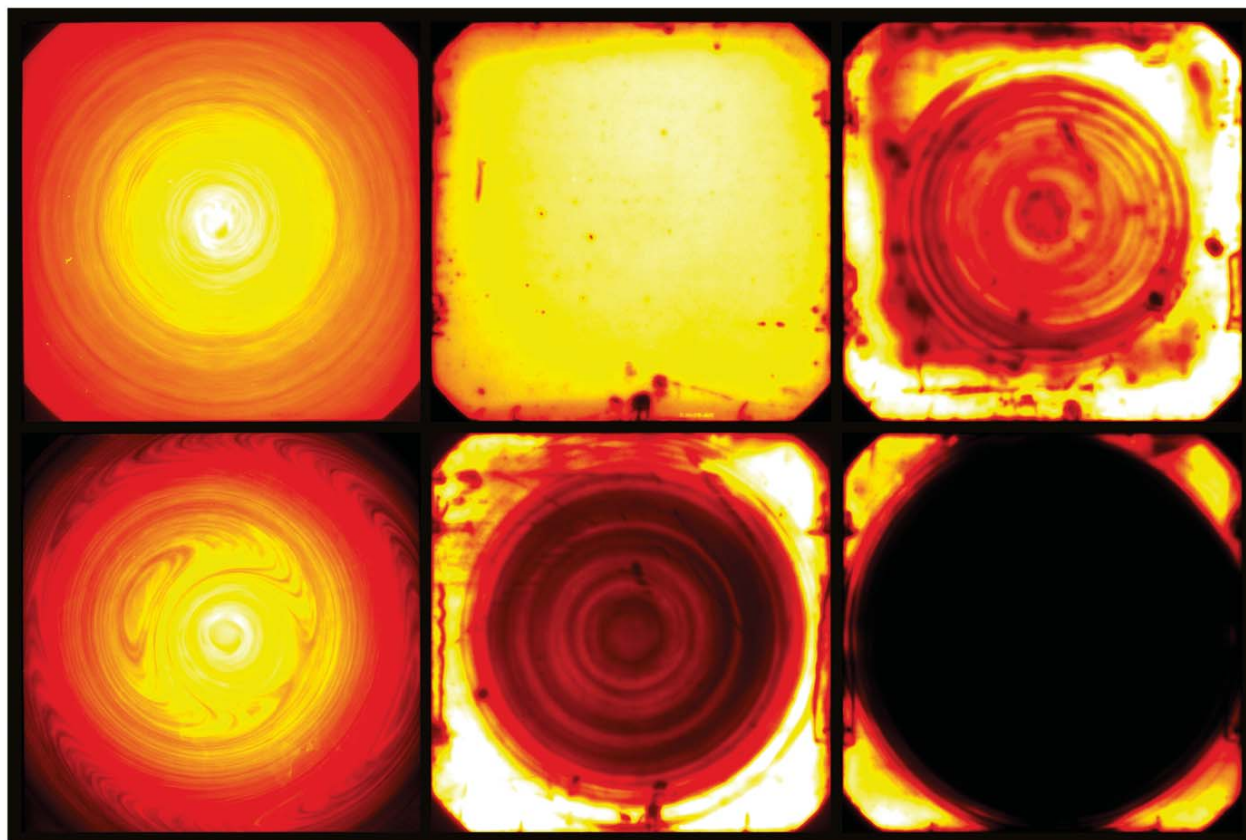


Juliane Broisch

EINFLUSS VON MATERIALDEFEKTEN IN MONO-KRISTALLINEM SILICIUM IN DER INDUSTRIELLEN SOLARZELLENFERTIGUNG



Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE

SOLARE ENERGIE- UND SYSTEMFORSCHUNG /
SOLAR ENERGY AND SYSTEMS RESEARCH

Einfluss von Materialdefekten in mono- kristallinem Silicium in der industriellen Solarzellenfertigung

Juliane Broisch

FRAUNHOFER VERLAG

Kontakt:

Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme ISE
Heidenhofstraße 2
79110 Freiburg
Telefon +49 761/4588-5150
Fax +49 761/4588-9342
E-Mail info@ise.fraunhofer.de
URL www.ise.fraunhofer.de

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über www.dnb.de abrufbar.
ISBN (Print): 978-3-8396-0804-3

Reihe: »Solare Energie- und Systemforschung / Solar Energy and Systems Research«

D 25

Zugl.: Freiburg, Univ., Diss., 2014

Druck: Mediendienstleistungen des
Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau IRB, Stuttgart

Für den Druck des Buches wurde chlor- und säurefreies Papier verwendet.

© by **FRAUNHOFER VERLAG**, 2014

Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau IRB
Postfach 80 04 69, 70504 Stuttgart
Nobelstraße 12, 70569 Stuttgart
Telefon 07 11 9 70-25 00
Telefax 07 11 9 70-25 08
E-Mail verlag@fraunhofer.de
URL <http://verlag.fraunhofer.de>

Alle Rechte vorbehalten

Dieses Werk ist einschließlich aller seiner Teile urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung, die über die engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes hinausgeht, ist ohne schriftliche Zustimmung des Verlages unzulässig und strafbar. Dies gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen sowie die Speicherung in elektronischen Systemen.

Die Wiedergabe von Warenbezeichnungen und Handelsnamen in diesem Buch berechtigt nicht zu der Annahme, dass solche Bezeichnungen im Sinne der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und deshalb von jedermann benutzt werden dürften. Soweit in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien (z.B. DIN, VDI) Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden ist, kann der Verlag keine Gewähr für Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen.

Einfluss von Materialdefekten in monokristallinem Silicium in der industriellen Solarzellenfertigung

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
an der Technischen Fakultät
der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau

Angefertigt am
Fraunhofer-Institut für
Solare Energiesysteme (ISE)

Vorgelegt von
Dipl.-Phys. Juliane Broisch, geb. Geilker
aus Herford

Dezember 2010 - April 2014
Freiburg im Breisgau

Version:	16.04.2014
Betreuender Professor:	Prof. Dr. Eicke Weber
Betreuende Wissenschaftler:	Dr. Jonas Haunschild Dr. Stefan Rein
Erstgutachter:	Prof. Dr. Eicke Weber
Zweitgutachter:	Prof. Dr. Margit Zacharias

Titelbild:

Gezeigt sind PL-Aufnahmen von sechs verschiedenen Wafern im as-cut Zustand oder nach der Prozessierung zu Lebensdauerproben.

Die zwei linken Bilder – aufgenommen im as-cut Zustand – zeigen Intensitätsschwankungen aufgrund von Dotierstoffschwankungen.

Die mittleren und rechten Bilder – aufgenommen am Ende der Prozessierung – zeigen neben Handlingsspuren verschieden starke Ausprägungen von lebensdauerlimitierenden Sauerstoffpräzipitaten, die in der PL-Aufnahme in Form von dunklen Ringen sichtbar sind.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Ziele & Gliederung	3
2	Grundlagen	7
2.1	Siliciumfeedstock und seine Reinheitsklassen	7
2.2	Czochralski-Prozess	11
2.3	Segregation	12
2.4	Basiskonstanten von Siliciumkristallen und -wafern	14
2.5	Rekombination und Lebensdauer	20
2.6	Betrachtete Sauerstoffdefekte	22
2.7	Solarzellen	28
2.8	Eingesetzte Messtechnik	33
3	Vorstellung der verwendeten Materialien	41
3.1	Basisparameter des UMG-Siliciums von Hersteller A	41
3.2	Basisparameter des Siliciums von Hersteller B	43
3.3	Basisparameter des gezielt kompensierten Siliciums von Hersteller C	44
4	Materialparameter in kompensiertem n- und p-Typ Silicium: Methoden zur Bestimmung und konsistenten Modellierung	47
4.1	Einfluss lateraler Dotierstoffschwankungen in kompensiertem Silicium auf die Messung des Basiswiderstandes	47
4.2	Vergleich der Dotierstoffkonzentrationsbestimmung am Feedstock und am fertigen Cz-Kristall	50
4.3	Vergleich verschiedener Möglichkeiten zur Bestimmung der Nettodotierstoffkonzentration	54
4.4	Genauigkeit verschiedener Mobilitätsmodelle im Vergleich zu gemessenen Werten in Cz UMG	64
4.5	Vergleich gemessener Basiswiderstände mit simulierten Werten	67

4.6	Bestimmung der Materialparameter anhand von positionsabhängigen Basis- widerstandsmessungen.....	70
4.7	Einfluss hoher Dotierstoffkonzentrationen auf die einzelnen Bestimmungs- methoden.....	86
4.8	Zusammenfassung.....	94
5	Entwicklung einer Methode zur Bestimmung des dotierstoffbedingten Basiswiderstandes am as-cut Cz-Wafer.....	97
5.1	Einfluss thermischer Donatoren auf den Basiswiderstand	97
5.2	Einfluss thermischer Donatoren auf die Bestimmung des Emitterschicht- widerstandes in der Inline-Prozesskontrolle.....	101
5.3	Bestimmung des dotierstoffbedingten Basiswiderstandes am as-cut Cz-Wafer mittels Photolumineszenz	106
5.4	Zusammenfassung.....	119
6	Bor-Sauerstoff-Komplex in kompensiertem Cz-Silicium.....	121
6.1	Bor-Sauerstoff-Komplex in kompensiertem p-Typ Cz-Silicium	121
6.2	Bor-Sauerstoff-Komplex in kompensiertem n-Typ Cz-Silicium	131
7	Auswirkungen von Hochtemperaturprozessen auf das untersuchte UMG-Silicium	145
7.1	Gettereffizienz verschiedener Diffusionsprozesse auf p-Typ UMG-Silicium	145
7.2	Ausbildung von Sauerstoffpräzipitaten im n-Typ UMG-Silicium.....	151
7.3	Zusammenfassung.....	157
8	Solarzellen aus alternativem Feedstock	159
8.1	Vergleich von UMG-Feedstock mit Siemensfeedstock	159
8.2	Vergleich von FBR- und Siemensfeedstock	169
9	Zusammenfassung und Ausblick.....	183
	Abkürzungen.....	I
	Literaturverzeichnis.....	V
	Veröffentlichungen.....	XV
	Danksagungen	XVII

1 Einleitung

In der Einleitung wird die Entwicklung des Marktes in der Photovoltaik (PV) mit dem Fokus auf Deutschland skizziert und die aktuelle Situation zur Bestimmung der Basisparameter von Siliciumwafern vorgestellt. Ein zentrales Ziel der PV-Industrie für die Zukunft muss die Kostenreduktion bei der Herstellung von Solarzellen sein. Ein möglicher Ansatz dazu ist die Erforschung der Eigenschaften alternativer kostengünstigerer Silicium-Ausgangsmaterialien, die eine zentrale Motivation für diese Arbeit darstellen. Eine weitere Motivation ist die Verbesserung aktueller Methoden zur Charakterisierung der Basisparameter von Siliciumkristallen zur schnelleren und einfacheren Klassifizierung des Ausgangsmaterials. Anschließend wird ein Überblick über die Inhalte und die Gliederung der folgenden Kapitel gegeben.

1.1 Motivation

Für die heutige hochtechnologisierte Gesellschaft ist die Sicherstellung der Energieversorgung von entscheidender Bedeutung. Einen maßgebenden Beitrag zur Sicherstellung der Energieversorgung können die erneuerbaren Energien liefern. Diese stammen zum einen aus keiner endlichen Quelle und zum anderen produzieren sie weniger Abfallprodukte im Gegensatz zu z.B. Energie aus fossilen Brennstoffen wie z.B. Kohle. Ein weiterer Vorteil des Ausbaus der erneuerbaren Energien weltweit ist, dass einzelne Länder weniger abhängig von externen Strom- oder Brennstofflieferanten werden.

In Deutschland wurde daher schon seit dem Jahre 2000 der Ausbau der erneuerbaren Energien durch das Erneuerbare-Energien-Gesetz (EEG) gefördert. Zu den erneuerbaren Energien zählen die Wasserkraft, die Windenergie, die Energiegewinnung aus Biomasse, die Photovoltaik und die Geothermie. Ziel der deutschen Bundesregierung ist es langfristig (bis 2050) den Anteil der erneuerbaren Energien zur Stromproduktion auf 80 % zu steigern. Seit Inkrafttreten des EEG im Jahr 2000 ist besonders die Stromproduktion mittels Windenergie, Biomasse und Photovoltaik erhöht worden. Insgesamt konnte der Anteil der erneuerbaren Energien an der Stromproduktion durch das EEG bis zum Jahr 2012 schon um ca. 17 % auf insgesamt 23,5 % vergrößert werden (siehe Abbildung 1-1).

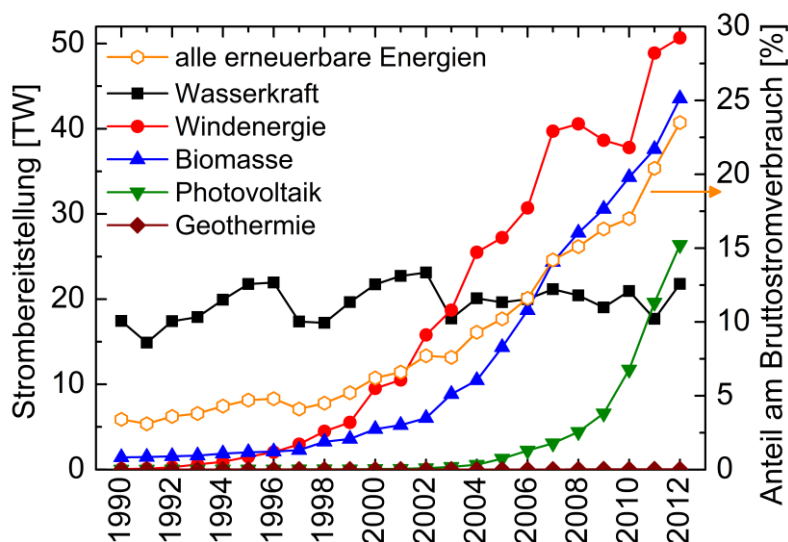


Abbildung 1-1: Dargestellt ist der bereitgestellte Strom aus erneuerbaren Energiequellen von 1990 bis 2012 in Deutschland. Zusätzlich ist mit offenen Symbolen auf der rechten y-Achse der Anteil aller erneuerbaren Energien zusammen am Bruttostromverbrauch dargestellt. Daten aus [1].

Durch stetige Kürzungen der Förderquoten des EEG für die Photovoltaik wurden im Jahr 2013 zum ersten mal seit 2006 wieder weniger PV-Leistung installiert als im Jahr zuvor (s. Abbildung 1-2), wobei die Förderung besonders für große Photovoltaikanlagen gekürzt wurde [2]. Dies verdeutlicht, dass sich für einen weiteren Ausbau der Photovoltaik in Deutschland der Fokus beim Bau einer Photovoltaikanlage vom rein finanziellen Aspekt hin zu einer Investition zum Eigenverbrauch verschieben muss.

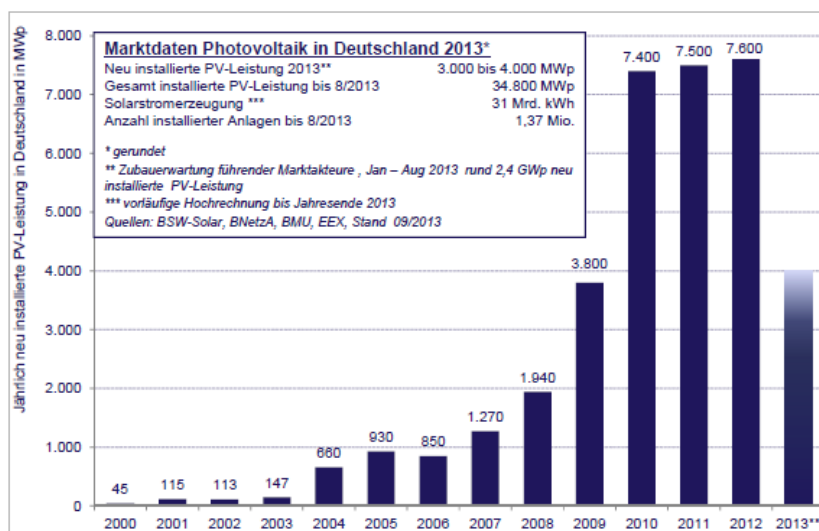


Abbildung 1-2: Gezeigt ist die Menge an neu installierter PV-Leistung in Deutschland für die Jahre von 2000 bis 2013, wobei die Datenbasis für 2013 zum Zeitpunkt der Erstellung der Grafik noch nicht vollständig war. Grafik entnommen aus [2].

Ein weiteres Problem der Photovoltaikindustrie ist offensichtlich: In den Blütejahren sind in Deutschland und besonders auch in China viele Firmen entstanden, von kleinen Start-ups bis hin zu großen auf Massenproduktion ausgelegten Firmen. Diese vielen Solarzellenhersteller kämpfen um den Markt. Dies hatte zur Folge, dass sich in den letzten Jahren die finanzielle Lage der Firmen verschlechterte und ein Teil der Firmen insolvent wurde. Zur finanziellen Stabilisierung der verbleibenden Firmen könnte eine Ersparnis innerhalb der Produktionskosten beitragen. Die Aufteilung der Kosten einer Photovoltaikanlage auf ihre einzelnen Elemente ist in Abbildung 1-3 dargestellt.

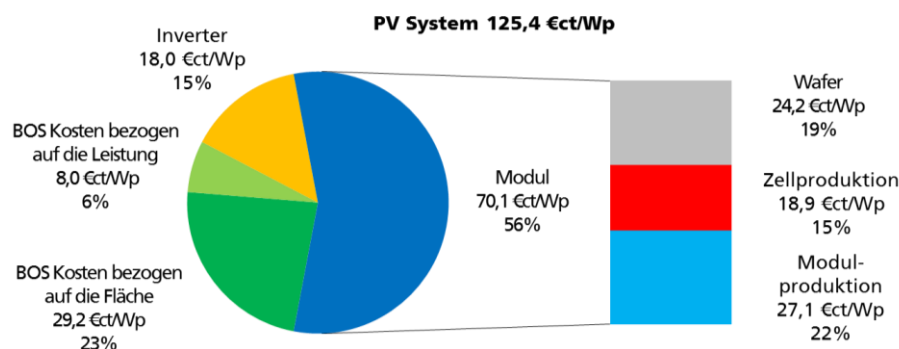


Abbildung 1-3: Beiträge der verschiedenen Bauteile einer PV Anlage zu den Gesamtkosten. Grafik entnommen aus [3].

19 % dieser Kosten stammen aus der Waferproduktion. Dies ist der drittgrößte Beitrag zu den Kosten einer PV-Anlage, gefolgt von der Zellproduktion mit 15 %. Beide Punkte bieten somit einen Ansatzpunkt für die Kostenreduktion. Neben Verbesserungen in bestehenden Herstellungsprozessen ist es auch möglich die Kosten dadurch zu reduzieren, dass alternative Materialien oder bessere Charakterisierungstechniken zur Qualitätskontrolle eingesetzt werden. Aspekte dieser beiden Möglichkeiten werden im Rahmen dieser Arbeit untersucht. Die Ziele dieser Untersuchungen werden im folgenden Abschnitt beschrieben.

1.2 Ziele & Gliederung

Eine Möglichkeit zur Kostenreduktion bietet die Verwendung von kostengünstigerem Siliciumausgangsmaterial (als „Feedstock“ bezeichnet) anstelle des konventionellen Feedstocks aus dem Siemens-Verfahrens, z.B. Siliciumfeedstock aus einem Fluid-Bed-Reactor (FBR) [4] oder aus der upgraded-metallurgical-grade (UMG-) [5, 6] Route. Während der FBR-Feedstock ebenfalls mittels Gasphase gereinigt wird, entfällt dieser Prozess zur Kostenersparnis bei UMG-Silicium, wodurch UMG-Feedstock zwar noch günstiger ist, allerdings mehr Verunreinigungen und auch Dotierstoffe enthält. Im Rahmen dieser Arbeit wird untersucht, ob sich diese beiden Alternativen für die Produktion von Solarzellen aus monokristallinen Wafern eignen und welche Herausforderungen auftreten. Die verschiedenen Aspekte werden in Ka-

piteln getrennt voneinander betrachtet und münden in *Kapitel 8* im Vergleich von Solarzellen aus kostengünstigeren Herstellungsrouten für Siliciumfeedstock mit Solarzellen aus Siemensfeedstock.

Eine der durch die Verwendung alternativer Feedstockarten auftretenden Herausforderungen sind die Dotierstoffe in UMG-Silicium. Im Gegensatz zu über die Gasphase gereinigtem Silicium sind sowohl Bor als auch Phosphor als Dotierstoff vorhanden, wodurch sich die Ladungsträger gegenseitig kompensieren [7]. Diese Kompensation führt z.B. zu einer Verringerung der Ladungsträgermobilität und zu Problemen bei der Bestimmung der Dotierstoffkonzentrationen im Material. Im Rahmen dieser Arbeit sollte daher eine Möglichkeit gefunden werden, mit möglichst wenig Aufwand den Verlauf der Dotierstoffe und der Mobilität in UMG-Siliciumkristallen zu bestimmen. In *Kapitel 4* werden zunächst verschiedene Methoden des aktuellen Stands der Technik miteinander verglichen, um im Anschluss daran zu zeigen, dass aufwendige Messreihen unnötig sind, wenn mehrere Kristallpositionen gleichzeitig betrachtet werden.

Eine weitere große Herausforderung sind die höheren Konzentrationen an Verunreinigungen. Metallische Verunreinigungen lassen sich durch die Kristallisation oder verschiedene Getterprozesse, wie z.B. Phosphorgettern, Al-Gettern oder internes Gettern, aus dem Siliciumwafer entfernen. Der Einfluss verschiedener Phosphorgetterprozesse, wie sie standardmäßig in aktuellen Solarzellenkonzepten vorkommen, auf das UMG-Silicium wird in *Kapitel 7* untersucht.

Die Verwendung von monokristallinem Silicium birgt noch weitere Herausforderungen: Monokristallines Silicium, hergestellt mittels Czochralski- (Cz-) Verfahren, enthält im Vergleich zu anderen Kristallisierungsverfahren viel interstitiellen Sauerstoff. Dieser kann in Silicium verschiedene ungewollte Defekte auslösen: Zum einen den Bor-Sauerstoff-Komplex [8], der in bordotiertem Cz-Silicium den Wirkungsgrad limitiert, und zum anderen auch thermische Donatoren oder Sauerstoffpräzipitate.

Aufgrund der durch die Herstellung bedingten Dotierstoffe in UMG-Feedstock und der daraus folgenden Dotierstoffkompensation wird der Bor-Sauerstoff-Komplex beeinflusst und tritt auch in kompensiertem n-Typ Silicium auf. Die Auswirkungen des geänderten Verhaltens des Bor-Sauerstoff-Komplexes in p-Typ Silicium und das Auftreten des Komplexes in kompensiertem n-Typ Silicium wirkt sich auf die Eignung von UMG-Silicium für die Solarzellenfertigung aus und wird daher im Rahmen dieser Arbeit in *Kapitel 6* analysiert.

Die thermischen Donatoren beeinflussen den gemessenen Basiswiderstand der Wafer vor Prozessbeginn [9], so dass Solarzellenhersteller keine Möglichkeit haben den dotierstoffbedingten Basiswiderstand der ihnen gelieferten Cz-Wafer zu kontrollieren ohne zusätzliche Prozessschritte durchzuführen. Sauerstoffpräzipitate bilden sich dagegen während der Solarzellenproduktion und führen zu einem drastischen Einbruch in der Ladungsträgerlebensdauer.

er und somit im Wirkungsgrad [10]. Mittels eines Vortests könnte das eingehende Material überprüft werden, ob es dazu neigt Sauerstoffpräzipitate auszubilden, so dass das Material vor Prozessbeginn aussortiert werden könnte, um Kosten zu sparen. Da aber zusätzliche Prozessschritte zum einen das Material beeinflussen und zum anderen ein weiterer Kostenfaktor sind, war es Ziel dieser Arbeit Methoden zu entwickeln, die folgende Probleme lösen: (i) Bestimmung des dotierstoffbedingten Basiswiderstands an as-cut Wafern, auch wenn thermische Donatoren im Material vorhanden sind. (ii) Identifizierung von Wafern im as-cut Zustand, in denen sich während des Herstellungsprozesses Sauerstoffpräzipitate ausbilden.

Mit dem ersten Problem, der Thematik der thermischen Donatoren, beschäftigt sich *Kapitel 5*. Der Einfluss der thermischen Donatoren auf die Eingangscharakterisierung von Siliciumwafern und auf die Prozesskontrolle des Emitterdiffusionsprozesses wird gezeigt. Darauf folgt die Vorstellung einer im Rahmen dieser Arbeit entwickelten neuen Methode zur Bestimmung des dotierstoffbedingten Basiswiderstandes in Wafern aus Czochralski-Silicium auch wenn thermische Donatoren im Wafer vorhanden sind.

Die Analyse der Bildungseigenschaften von Sauerstoffpräzipitaten in einem n-Typ UMG-Silicium Kristall wird in *Kapitel 7* durchgeführt.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die für das Verständnis der Ergebnisse dieser Arbeit notwendigen Grundlagen kurz vorgestellt, wobei für tiefer gehende Informationen auf entsprechende Referenzen verwiesen wird. Zunächst werden verschiedene Arten des Ausgangsmaterials (Feedstock) für die Siliciumkristallisation vorgestellt und im Anschluss daran das Czochralski-Verfahren zur Herstellung von monokristallinen Siliciumkristallen. Darauf folgt ein Abschnitt über die Art und Weise wie sich Fremdstoffe während der Kristallherstellung in einen Kristall einbauen. Im Anschluss daran werden die wichtigsten Kenngrößen eines Kristalls vorgestellt, deren Angaben für die Beschreibung des Materials nötig sind. Die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger ist eine der entscheidenden Größen für die Beurteilung der Qualität eines Materials. Dieser Parameter und die zugrundeliegende Rekombination werden im Anschluss erklärt. Darauf folgt ein Abschnitt über verschiedene sauerstoffkorrelierte Defekte, die in Czochralski-Silicium auftreten. Im Anschluss daran folgen Abschnitte über die Funktionsweise einer Solarzelle und über verschiedene verwendete Solarzellenkonzepte. Den Abschluss dieses Kapitels bildet die Beschreibung der eingesetzten Messtechnik.

2.1 Siliciumfeedstock und seine Reinheitsklassen

In diesem Abschnitt wird zuerst die Herstellung von metallurgischem Silicium beschrieben, da es die Vorstufe für alle weiteren Aufreinigungsprozesse darstellt. Im Anschluss daran werden die verschiedenen Reinigungsrouten vorgestellt, mit denen Silicium noch weiter gereinigt wird, so dass es für die Halbleiterindustrie oder die Photovoltaik eingesetzt werden kann. Je nach eingesetztem Reinigungsverfahren hat der resultierende Feedstock, aus dem die Siliciumkristalle hergestellt werden, einen unterschiedlichen Reinheitsgrad.

2.1.1 Metallurgisches Silicium

Silicium wird aus natürlich vorkommendem Quarzsand (SiO_2) gewonnen. Im Folgenden wird der Herstellungsprozess in Kürze basierend auf Ref. [11] dargestellt. Für die Produktion von elementarem Silicium wird der Quarzsand zusammen mit Kohle (C) bei Temperaturen größer als 1800°C erhitzt. Dabei läuft die folgende chemische Reaktion ab:

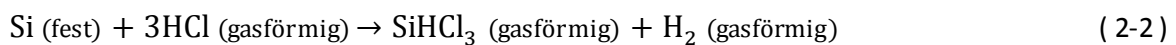


Das bei dem Prozess entstehende flüssige Silicium kann aus dem verwendeten Tiegel abgelassen werden. Dieses so erzeugte Silicium wird metallurgisches Silicium (MG-Si) genannt und hat einen Reinheitsgrad von 98-99 %, d.h. nur noch 1-2 % des erhaltenen Materials sind

Verunreinigungen. Die Art der Verunreinigungen hängt von den verwendeten Ausgangsstoffen und dem angewendeten Prozess ab.

2.1.2 Siemens-Prozess

Der Siemens-Prozess ist das gängige Verfahren zur weiteren Reinigung des metallurgischen Siliciums in der Halbleiterindustrie. Daher wird Silicium aus so gereinigtem Feedstock innerhalb dieser Arbeit als Referenzmaterial verwendet. Der Reinigungsprozess läuft wie im Folgenden in vereinfachter Form, basierend auf Ref. [11, 12], beschrieben ab. Das MG-Si wird mit Chlorwasserstoff (HCl) vermischt und mit Hilfe der folgenden Reaktion bei ca. 300 °C in die Gasphase überführt:



Das so entstandene Trichlorsilan SiHCl_3 wird über mehrere Destillationsschritte zur Entfernung unerwünschter Chlorverbindungen, wie z.B. BCl_3 , in die Abscheidungskammer geleitet. In der Abscheidungskammer sind Stäbe aus reinem Silicium vorhanden. An diesen Stäben lagert sich das Silicium im Trichlorsilan bei Temperaturen oberhalb von 1100 °C ab. Dabei läuft die Reaktion aus Gleichung (2-2) in entgegengesetzter Richtung ab. Das Endprodukt aus dem Siemens-Prozess ist reinstes Silicium, dessen Verunreinigungskonzentration kleiner ist als 1 ppba (parts per billion atomic). Neben den gewünschten chemischen Reaktionen zur Herstellung des reinen Siliciums finden noch weitere chemische Prozesse statt. Für nähere Informationen zu diesen Prozessen und der Verwertung der erzeugten Verbindungen sei auf die Literatur verwiesen.

Aufgrund der hohen Temperaturen, die für die Abscheidung des Siliciums benötigt werden, und der Kühlung der Wände der Abscheidungskammer ist dieser Prozess sehr energieineffizient und somit teuer. Hinzu kommt, dass Trichlorsilan hochentzündlich ist und bei der Zersetzung giftige bzw. ätzende Verbindungen entstehen. Diese zwei Punkte zusammen mit den im Vergleich zu den anderen Reinigungsverfahren höheren Investitionskosten für den Aufbau neuer Anlagen machen deutlich, dass eine Verringerung der Kosten in der Waferproduktion durch alternative Feedstockarten möglich ist.

2.1.3 Fluidized-Bed-Reactor (FBR)

Die Herstellung von Silicium nach dem FBR-Verfahren wird ebenfalls mittels Trichlorsilan durchgeführt und wird im Folgenden basierend auf Ref. [13] beschrieben. Der Unterschied zum Siemens-Prozess liegt in der Abscheidung des reinen Siliciums. Während beim Siemens-Prozess Siliciumstäbe in der Abscheidungskammer vorhanden sind, wird beim FBR-Verfahren Siliciumgranulat verwendet. Das Trichlorsilan wird, wie in Abbildung 2-1 dargestellt, von unten in die Abscheidungskammer eingeleitet und die entstehenden Gase werden an der Oberseite abgelassen. Dadurch wird das Siliciumgranulat von der Gasströmung aufgewirbelt und ein

guter Hitzetransfer zwischen Gas und Siliciumgranulat ist vorhanden [4]. Das Trichlorsilan zerfällt und auf dem Granulat lagern sich Siliciumschichten ab. Wird das Siliciumgranulat zu groß und schwer, so dass es nicht mehr vom Gasfluss getragen wird, dann sinkt es zu Boden und verlässt dort die Kammer. Im Gegensatz zum Siemensverfahren ist hier ein kontinuierlicher Prozess möglich. Die Vorteile des FBR-Verfahrens gegenüber dem Siemens-Prozess sind folgende:

- (i) Größere Oberfläche des Granulats im Vergleich zu den Stäben, daher wird weniger Reaktorfläche für die gleiche Menge Siliciumproduktion benötigt
- (ii) Keine Kühlung der Reaktorwände nötig
- (iii) Die Herstellung ist ein kontinuierlicher Prozess
- (iv) Leichtere Beladung der Tiegel für die Kristallherstellung [14]

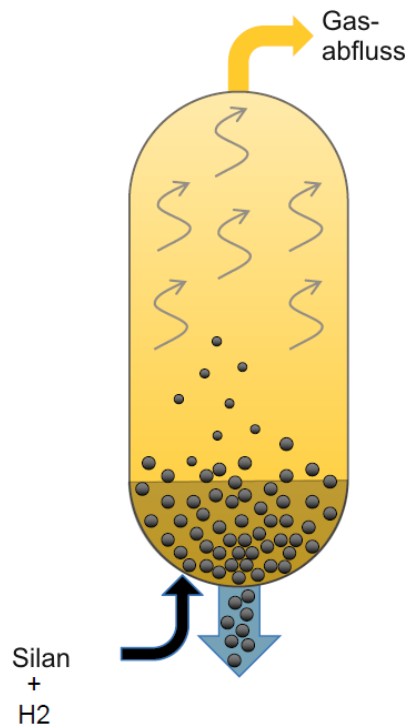


Abbildung 2-1: Darstellung eines Fluidized-Bed-Reactors zur Herstellung von Siliciumfeedstock basierend auf Referenz [4].

2.1.4 Upgraded metallurgical grade (UMG-) Silicium

Mit dem Begriff UMG-Silicium werden diejenigen Siliciumfeedstockarten bezeichnet, für die die Reinigung des MG-Siliciums nicht mittels Überführung in die Gasphase erfolgt [15]. Eine alternative Bezeichnung für diesen Feedstocktyp ist auch „solar grade“ Silicium. Jeder Hersteller von UMG-Silicium hat seine eigene geheime Reinigungssequenz, von der nur die Grundprinzipien bekannt sind. Mittels gezielter Behandlungen des MG-Siliciums werden dabei Dotierstoffe und metallische Verunreinigungen entfernt.

Eine bekannte Variante für die Herstellung von UMG-Silicium ist der PHOTOSIL-Prozess [16]. In einem ersten Schritt wird die Konzentration der metallischen Verunreinigungen und des Phosphors im MG-Silicium mittels Segregation reduziert. Der zweite Prozessschritt ist ebenfalls eine gerichtete Erstarrung, bei der am Ende ein Teil des flüssigen Siliciums, in dem die Elemente mit kleinem Segregationskoeffizient angereichert sind, entsorgt wird. Anschließend wird das flüssige Silicium mittels Argonplasma in einem dritten Prozessschritt weiter aufgereinigt, bei dem Bor aus dem Silicium entfernt wird. Den Abschluss des Prozesses bildet eine erneute gerichtete Erstarrung zur Entfernung von Sauerstoff- und Kohlenstoffverunreinigungen.

Eine zweite bekannte Variante wird von der Firma Elkem Solar hergestellt. Deren Reinigungsroute ist in Abbildung 2-2 dargestellt.

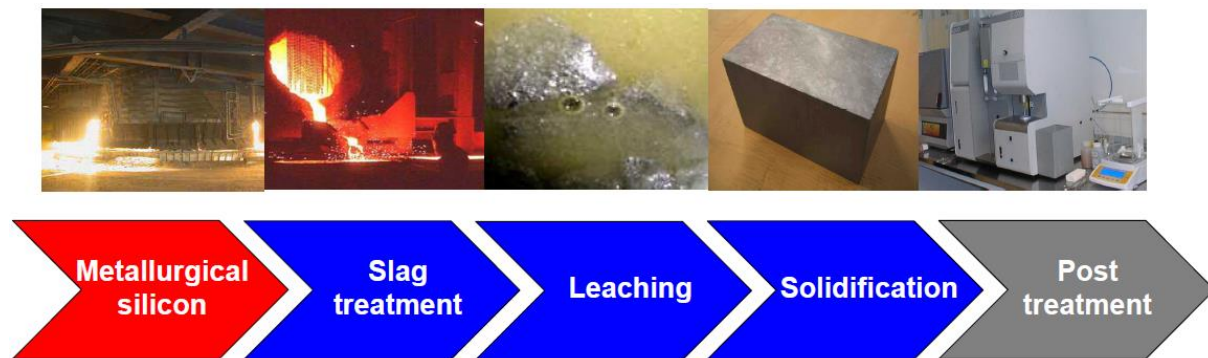


Abbildung 2-2: Darstellung der Herstellungsrouten des UMG-Siliciums der Firma Elkem Solar. Aus Referenz [17] entnommen.

Die Schlackebehandlung („*slag treatment*“) ist hier der erste Prozessschritt und dient zur Entfernung von Bor und Phosphor. Darauf folgen Ätzprozesse („*leaching*“) zur Entfernung von Phosphor und metallischen Verunreinigungen. Den Abschluss bildet die gerichtete Erstarrung („*solidification*“), mit der ebenfalls Phosphor und metallische Verunreinigungen entfernt werden. Wie oft die einzelnen Schritte durchgeführt werden und wie energieintensiv sie sind, ist allerdings unbekannt.

Durch die angewendeten Reinigungsverfahren wird die Zahl der Verunreinigungen im Material stark reduziert, allerdings nicht so sehr wie durch den bei der Herstellung von hochreinem Siliciumfeedstock angewendeten Siemens-Prozess. Außerdem ist im Feedstock eine gewisse Konzentration der Dotierstoffe Bor und Phosphor enthalten [18]. Da Bor ein Akzeptor und Phosphor ein Donator in Silicium ist, ist Silicium aus UMG-Feedstock kompensiert.

Die Herstellung von UMG-Feedstock ist nach Angaben der Hersteller durch die geänderte Reinigung kostengünstiger als die des hochreinen Feedstocks [19]. Allerdings müssen bei der Solarzellenproduktion zum einen der höhere Anteil an Verunreinigungen und zum anderen die Kompensation der Dotierstoffe berücksichtigt werden.

2.2 Czochralski-Prozess

Mit Hilfe des Czochralski- (Cz-) Prozesses werden monokristalline Kristalle hergestellt. Der Aufbau eines Ofens für die Herstellung von Cz-Kristallen ist schematisch in Abbildung 2-3 dargestellt.

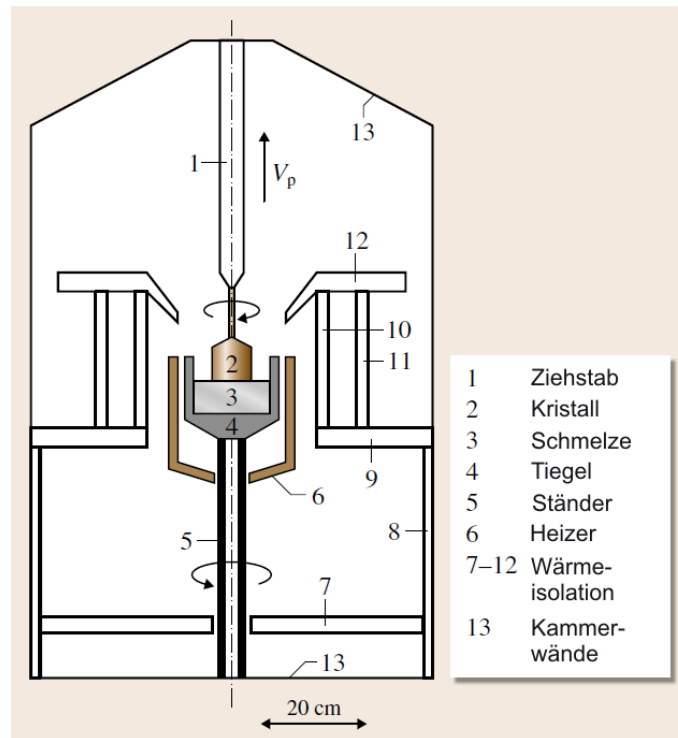


Abbildung 2-3: Vereinfachte Darstellung eines Ofens für die Produktion von Czochralski-Kristallen, nach Referenz [20].

Der Siliciumfeedstock befindet sich in einem Quarztiegel (Nr. 4 in Abbildung 2-3), der von einem Graphittiegel umgeben ist. Die Ofenkammer wird zuerst evakuiert und während des Prozesses mit Argongas gespült, um eine Oxidation des Siliciums zu verhindern [20].

Der Siliciumfeedstock wird aufgeschmolzen und mit der Oberfläche des geschmolzenen Siliciums wird ein Impfkristall in Kontakt gebracht. Während des Herausziehens dieses Impfkristalls wächst ein monokristalliner Siliciumkristall mit der gleichen Kristallorientierung, die der Impfkristall hat. Sowohl der Quarztiegel als auch der Siliciumkristall werden während des Herstellungsprozesses rotiert, jedoch in entgegengesetzter Richtung. Diese Drehbewegungen dienen zur Durchmischung der Schmelze, der Kontrolle der Verunreinigkonzentration und der Form der Grenzschicht [20]. Der Kristalldurchmesser wird durch die Ziehgeschwindigkeit bestimmt.

Aufgrund der Kristallziehgeschwindigkeit, der Kristalldrehung und der Drehung des Tiegels stellt sich an der Grenzschicht ein Temperaturgradient ein. Je nach Kombination dieser Parameter hat der Verlauf der Grenzschicht zwischen dem festen und dem flüssigen Silicium

eine andere Form [21, 22]. Gerade während der Anfangsphase des Kristallziehens, in der der Kristallradius eingestellt wird, verändert sich die Form der Grenzschicht. Diese gebogene Form der Grenzschicht führt dazu, dass das Silicium aus einer Höhe h im Kristall nicht gleichzeitig kristallisiert ist, sondern, dass es zeitliche Unterschiede und somit Unterschiede in der Zusammensetzung aufgrund der Segregation (s. Abschnitt 2.3) gibt. Aus diesem Grund kann es auf Siliciumwafern zu lateralen Schwankungen der Dotierstoffkonzentration kommen. Diese Schwankungen werden in Abschnitt 4.1 näher untersucht.

2.3 Segregation

Mit Hilfe der Segregation wird beschrieben wie Fremdatome während des Kristallziehens in den Kristall eingebaut werden. Das Verfahren gilt sowohl für erwünschte Fremdatome, wie Dotierstoffe, als auch für unerwünschte Fremdatome, wie Verunreinigungen. Die folgende Erläuterung der Segregation ist angelehnt an die Referenzen [12, 23-25], auf diese sei für weiterführende Details verwiesen.

Aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeit der Fremdstoffe in der Schmelze und im erstarrten Kristall werden die Fremdatome nicht gleichmäßig in den Kristall eingebaut. Sofern die Verunreinigungskonzentration klein im Verhältnis zu dem zu erstarrenden Volumen ist, beschreibt das Verhältnis aus der Fremdstoffkonzentration in der Schmelze C_S und der Fremdstoffkonzentration im Kristall C_K den sogenannten Segregationskoeffizienten k_{seg} :

$$k_{seg} = \frac{C_K}{C_S} \quad (2-3)$$

Ist der Segregationskoeffizient $k_{seg} > 1$, dann werden die Fremdstoffatome bevorzugt im Feststoff eingebaut und ihre Konzentration nimmt sowohl in der Schmelze als auch im gerade erstarrten Kristallbereich mit fortschreitender Kristallisation ab. Für $k_{seg} < 1$ tritt das gegensätzliche Verhalten auf und es findet eine Anreicherung der Fremdstoffatome in der Schmelze statt.

Der Einbau der Fremdstoffatome wird mathematisch mit der Scheil-Gleichung beschrieben, mit deren Hilfe die Konzentration der Fremdatome im Kristall C_S für ein festes Schmelzvolumen in Abhängigkeit der schon kristallisierten Menge der Schmelze h und der Ausgangskonzentration C_0 der Fremdatome in der Schmelze zu Beginn des Kristallisationsprozesses bestimmt werden kann.

$$C_S(h) = k_{seg} C_0 [1 - h]^{k_{seg} - 1} \quad (2-4)$$

Folgende Annahmen sind nötig für die Gültigkeit der Scheil-Gleichung:

- Es liegt ein endlicher Vorrat an Silicium vor, d.h. es wird der Schmelze nachträglich kein Silicium mehr zugeführt.
- Die Erstarrung erfolgt mit konstanter Geschwindigkeit.
- Am Phasenübergang liegt ein lokales Gleichgewicht zwischen den Phasen vor.
- Es findet keine Diffusion der Fremdatome innerhalb des erstarrten Kristalls statt.
- Es liegt eine völlige Durchmischung der Schmelze vor.
- Die Gleichung gilt jeweils nur für eine Sorte Fremdstoff und beim Vorhandensein mehrerer Fremdstoffe interagieren diese nicht miteinander.

Aufgrund der vielen Annahmen beschreibt die Scheil-Gleichung nur eine sehr idealisierte Kristallisation. Eine Weiterentwicklung dieses Modells wurde von Burton, Prim und Slichter [26] durchgeführt, die den Anstieg der Fremdstoffkonzentration an der Phasengrenze aufgrund der Bewegung der Phasengrenze berücksichtigt. Es wurde ein effektiver Segregationskoeffizient $k_{\text{seg-eff}}$ eingeführt, der nicht mehr die Fremdstoffkonzentration C_S direkt an der Phasengrenze, sondern einen Wert für die Fremdstoffkonzentration C_S^∞ weit entfernt von der Phasengrenze verwendet. Mit Hilfe dieses effektiven Segregationskoeffizienten kann die Scheil-Gleichung auch für weniger ideale Kristallziehvorgänge verwendet werden.

Die effektiven Segregationskoeffizienten häufiger Verunreinigungen in Silicium sind in Tabelle 2-1 angegeben und stammen aus Referenz [27].

Tabelle 2-1: Effektive Segregationskoeffizienten von häufigen Fremdstoffen in Silicium. Werte aus Referenz [27].

Element	Effektiver Segregationskoeffizient
Bor	0,8
Eisen	3×10^{-6}
Gallium	8×10^{-3}
Kupfer	4×10^{-4}
Phosphor	0,35
Sauerstoff	1,4

Während Sauerstoff einen Segregationskoeffizienten von größer eins hat, liegen die der anderen betrachteten Stoffe unterhalb von eins. Metallische Verunreinigungen haben typischerweise einen besonders kleinen Segregationskoeffizienten und werden daher bevorzugt in der Schmelze angereichert und erst ganz zum Ende in einen Kristall eingefügt.

2.4 Basiskenngrößen von Siliciumkristallen und -wafern

Zur Beschreibung von Siliciumkristallen und -wafern dienen verschiedene Kenngrößen. Neben den äußeren Eigenschaften wie Durchmesser bzw. Kantenlängen, Dicke und Gewicht spielen vor allem die „inneren“ Eigenschaften für die Beurteilung des Siliciums eine Rolle. Diese „inneren“ Eigenschaften beschreiben sowohl die Konzentration der Verunreinigungen und Kristallbaufehler als auch die elektrischen Eigenschaften. Im Folgenden werden die elektrischen Eigenschaften Dotierung, Mobilität und Basiswiderstand sowie ihre Zusammenhänge erklärt. Anschließend erfolgt eine Übersicht über die verschiedenen Methoden zur Bestimmung der einzelnen Parameter.

2.4.1 Dotierung

Durch den gezielten Einbau von Atomen mit mehr oder weniger Elektronen als die des Basiselements des Kristalls wird ein Kristall gezielt mit einer gewissen Anzahl an Ladungsträgern versehen. Dieser Vorgang wird Dotierung genannt. Das Einbauen von Ladungsträgern bewirkt, dass der Kristall extrinsisch wird. Es gibt zwei verschiedene Arten der Dotierung: (i) mit Donatoren oder (ii) mit Akzeptoren.

Bei der Dotierung mit Donatoren wird ein Siliciumatom von seinem Gitterplatz verdrängt und durch ein Atom mit einer größeren Anzahl an Valenzelektronen ersetzt. Das überschüssige Elektron hat eine relativ geringe Bindungsenergie und kann somit bei Raumtemperatur ionisiert werden. Das Fremdatom wird Donator genannt, da es ein Elektron „spendet“. Aufgrund des zusätzlichen negativen Ladungsträgers wird das Silicium n-Typ. (nach Ref. [12])

Unter der Dotierung mit Akzeptoren wird dagegen die Verdrängung eines Siliciumatoms durch ein Atom mit weniger Valenzelektronen verstanden. Das „fehlende“ Elektron für die vier kovalenten Bindungen wird an anderer Stelle entfernt und es entsteht ein Loch im Valenzband. Das Fremdatom wird Akzeptor genannt, da es ein zusätzliches Elektron aufnimmt. Das Silicium wird durch diesen Vorgang p-Typ. (nach Ref. [12])

Für Silicium, das ein Element der vierten Hauptgruppe des Periodensystems ist, werden in der Regel Elemente der dritten Hauptgruppe, wie Bor, als Akzeptor verwendet und Elemente der fünften Hauptgruppe, wie Phosphor, als Donatoren. Die Konzentration der jeweiligen Dotieratome wird in Atomen pro cm^3 angegeben.

Die Dotieratome erzeugen wie jedes andere Fremdatom Energieniveaus innerhalb der Bandlücke. Ein Donatorlevel ist positiv geladen, außer es ist mit einem Elektron besetzt und ein Akzeptorlevel ist neutral, wenn es nicht mit einem Elektron besetzt ist. Für Bor wurde eine Ionisationsenergie von 0,045 eV von der Valenzbandkante aus gemessen und für Phosphor eine von 0,045 eV von der Leitungsbandkante aus. Je nach Fremdatom ist es auch möglich, dass dieses mehrere Energieniveaus, auch Akzeptor- und Donatorlevels, hat. (nach Ref. [12, 28])

Die Konzentration der Donatoren bzw. Akzeptoren wirkt sich auf die Lage des Fermi-niveaus innerhalb der Bandlücke aus. Je größer die Donatorkonzentration desto näher liegt das Fermi-niveau an der Leitungsbandkante bzw. je größer die Akzeptorkonzentration ist, desto näher liegt das Fermi-niveau an der Valenzbandkante. Für weiterführende Informationen sei auf die Literatur über Halbleiter verwiesen wie z.B. Ref. [12].

Für die elektrischen Eigenschaften eines Materials ist die Nettodotierstoffkonzentration N_{netto} von entscheidender Bedeutung. Dieser Parameter beschreibt die Gesamtzahl der Ladungsträger, die ohne externe Anregung zur Verfügung stehen. Unter der Annahme der vollständigen Ionisation der Dotierstoffe wird N_{netto} aus der Gesamtzahl der Akzeptoren N_A und der Gesamtzahl der Donatoren N_D basierend auf dem folgenden Zusammenhang berechnet:

$$N_{\text{netto}} = |N_A - N_D| \quad (2-5)$$

Für hochreines Silicium, das gezielt mit einer Atomsorte dotiert wurde, entspricht N_{netto} der Anzahl der Dotieratome. Für p-Typ Silicium vereinfacht sich Gleichung (2-5) zu $N_{\text{netto}} = N_A$ und für n-Typ Silicium zu $N_{\text{netto}} = N_D$. Für UMG-Silicium, das sowohl Akzeptoren als auch Donatoren enthält, muss jedoch immer die Differenz betrachtet werden. Ein zusätzlicher Parameter zur Beschreibung von kompensiertem Silicium ist der Kompensationsgrad C_R . Dieser gibt das Verhältnis der Gesamtanzahl an Dotierstoffen zur Nettodotierstoffkonzentration an:

$$C_R = \frac{N_A + N_D}{N_{\text{netto}}} \quad (2-6)$$

In Abhängigkeit von der Temperatur und der Konzentration des Dotierstoffes wird jedoch ein Teil der Dotierstoffe nicht ionisiert. Der Anteil dieser nicht-ionisierten Dotierstoffe trägt nicht zu N_{netto} bei und muss bei der Bestimmung von N_A und N_D berücksichtigt werden. Hierfür stehen verschiedene Modelle zur Verfügung [29-32].

2.4.2 Mobilität der Ladungsträger

Die Mobilität beschreibt die Beweglichkeit der Ladungsträger im Silicium und ist somit eine zentrale Größe zur Beschreibung der elektrischen Eigenschaften des Materials. Unter dem Oberbegriff *Mobilität* verbergen sich mehrere Größen und je nach Zusammenhang wird die Beweglichkeit auf mikroskopischer Ebene, der Drift in einem elektrischen Feld, die aus dem Hall-Effekt bestimmte Beweglichkeit oder die Beweglichkeit, die den spezifischen Basiswiderstand eines Halbleiters bestimmt, unter diesem Begriff verstanden. Auf die aus dem Hall-Effekt bestimmte Hallmobilität und die Leitfähigkeitsmobilität, die den spezifischen Basiswiderstand bestimmt wird im Folgenden näher eingegangen, da diese Parameter für die Untersuchung in Kapitel 4 verwendet werden.

2.4.2.1 Leitfähigkeitsmobilität

Diese Kenngröße ist das Verbindungsglied zwischen der Dotierstoffkonzentration und dem Basiswiderstand ρ . Der Zusammenhang dieser drei Parameter ist unter Verwendung der Elektronenmobilität μ_n und der Löchermobilität μ_p folgendermaßen definiert:

$$\rho^{-1} = q(\mu_n N_D + \mu_p N_A) \quad (2-7)$$

Für p-Typ Silicium mit $N_A \gg N_D$ bzw. n-Typ Silicium mit $N_D \gg N_A$ lässt sich der Ausdruck aus Gleichung (2-7) vereinfachen und die Mobilität ist direkt aus der Dotierstoffkonzentration und dem Basiswiderstand berechenbar, sofern beide Größen bekannt sind.

Zur Bestimmung der Leitfähigkeitsmobilität μ_c in Abhängigkeit der Dotierstoffkonzentration existieren für beide Ladungsträgersorten verschiedene Modelle. Die einfachsten dieser Modelle berücksichtigen nur das Vorhandensein von einem Dotierstoff, wie z.B. das Modell von Caughey-Thomas [33], und berechnen die Mobilität für Löcher und Elektronen unabhängig voneinander [34-36]. Weiterführende Modelle berücksichtigen dagegen die gleichzeitige Existenz von gegensätzlichen Dotierstoffen und liefern eine Beschreibung für die Majoritäten- und Minoritätenmobilität. Das bekannteste dieser Modelle ist das von Klaassen [37, 38]. In vielen Veröffentlichungen zeigte sich jedoch, dass die gemessenen Werte für die Leitfähigkeitsmobilität der Majoritätsladungsträger von den mittels Klaassen-Modell vorhergesagten Werten abweicht [7, 39-45]. Die beobachteten Abweichungen treten besonders in Materialien mit hohem Kompensationsgrad C_R auf. Eine neuere erweiterte Version des Klaassen-Modells wurde 2012 von Schindler et al. [46] publiziert. Da diese beiden Modelle in Kapitel 4 verwendet und verglichen werden, wird hier kurz auf die Unterschiede beider Modelle eingegangen, für eine vollständige Übersicht sei auf die angegebenen Veröffentlichungen verwiesen. Zur Unterscheidung beider Modelle wird im Rahmen dieser Arbeit die von Schindler et al. veröffentlichte Variante als Klaassen-Schindler-Modell bezeichnet.

Klaassen-Modell: Das Klaassen-Modell berücksichtigt die Beiträge der Gitterstreuung, der Streuung an Donatoren und Akzeptoren und die Elektron-Loch-Streuung. Vernachlässigt werden jedoch die Streuung von Elektronen bzw. Löchern an gleichartigen Ladungsträgern. Als Ausgangspunkt für die Berechnung des Mobilitätsanteils der Streuung an den Hauptdotierstoffen dient das Mobilitätsmodell von Caughey-Thomas, welches empirisch bestimmt wurde, mit der Dotierstoffkonzentration N , den Fitparametern μ_{max} , μ_{min} , N_{ref} und α :

$$\mu = \frac{\mu_{max} - \mu_{min}}{1 + (N/N_{ref})^\alpha} + \mu_{min} \quad (2-8)$$

Bei hohen Dotierstoffkonzentrationen schirmen sich die Ladungen gegenseitig ab, so dass Ladungsträger weniger gestreut werden. Dieser Effekt wurde bei der Entwicklung des Mobilitätsmodells durch Klaassen berücksichtigt. Die Mobilitäten der einzelnen Streumechanis-

men wurden mit Hilfe der Matthiessenschen Regel zusammengefasst. Insgesamt beruht die Parametrisierung der Mobilität des Klaassen-Modells auf Daten von unkompenziertem Silicium und ist abhängig von der Konzentration aller Dotierstoffe im Material.

Klaassen-Schindler-Modell: Die Berechnung der Mobilität innerhalb dieses Modells findet wie bei dem Modell von Klaassen statt, nur dass die Ausgangsgleichung für die Streuung an den Hauptdotierstoffen erweitert wurde. Aufgrund der Kompensation der Dotierstoffe wird die Abschirmung gleichartiger Dotierstoffe geschwächt. Dieser Effekt gewinnt mit zunehmendem Kompensationsgrad C_R an Bedeutung. Zur Berücksichtigung der geringeren Abschirmung wurde der erste Term in Gleichung (2-8) um einen weiteren Ausdruck im Nenner erweitert:

$$\mu = \frac{\mu_{max} - \mu_{min}}{1 + (N/N_{ref})^\alpha + ((C_R - 1)/C_{R,ref})^\beta} + \mu_{min} \quad (2-9),$$

wobei β und $C_{R,ref}$ zusätzliche Fitparameter sind.

Durch diese Anpassung konnten die experimentell bestimmten niedrigeren Mobilitäten der Majoritätsladungsträger in Silicium mit hohem Kompensationsgrad erklärt werden.

2.4.2.2 Hallmobilität

Die Bestimmung der Hallmobilität basiert auf dem Hall-Effekt [47]. Die Mobilität wird mit Hilfe einer Querspannung bestimmt, die im Material erzeugt wird, wenn dieses stromdurchflossen in ein zur Probe senkrechtes Magnetfeld eingebracht wird. Aus der gemessenen Hallspannung V_H , dem angelegten Strom I und der Magnetfeldstärke B kann zunächst die sogenannte Hallkonstante R_H berechnet werden. Aus der Hallkonstanten R_H berechnet sich dann unter Verwendung der Elementarladung q , dem gemessenen Schichtwiderstand der Probe R_{sh} und der Probendicke W die Ladungsträgerdichte N_H und die Hallmobilität μ_H .

$$R_H = \frac{V_H W}{I \cdot B} \quad \text{Hallkoeffizient } R_H \text{ in } m^3/C \quad (2-10)$$

$$N_H = \frac{1}{q \cdot R_H} \quad \text{Ladungsträgerdichte } N_H \text{ in } cm^{-3} \quad (2-11)$$

$$\mu_H = \frac{R_H}{W \cdot R_{sh}} \quad \text{Hallmobilität der Majoritäten } \mu_H \text{ in } cm^2/Vs \quad (2-12)$$

Durch das angelegte Magnetfeld wird die Streuung der Ladungsträger beeinflusst. Durch diesen Effekt unterscheidet sich die Hallmobilität von der Leitfähigkeitsmobilität durch den sogenannten Hallfaktor (Hall-Streu-Faktor). Ist der Hallfaktor r bekannt, so kann die Hallmobilität mittels des folgenden Zusammenhanges in die Leitfähigkeitsmobilität μ_c umgerechnet werden:

$$\mu_H = r\mu_C \quad (2-13)$$

Gleiches gilt für die Ladungsträgerdichte. Der Wert, der mittels Hall-Messung bestimmt wird, muss noch mit dem Hallfaktor verrechnet werden, um dem Wert von N_{netto} zu entsprechen. Die Formel für die Umrechnung ist folgende:

$$N_{\text{netto}} = rN_H \quad (2-14)$$

Die Berechnung des Hallfaktors wurde in der Literatur für hochreines Silicium durchgeführt [48-53]. Für p- und n-Typ Silicium wurden unterschiedliche Werte für den Hallfaktor in Abhängigkeit der Dotierstoffkonzentration ermittelt. Eine Abhängigkeit des Hallfaktors von der Dotierstoffkompensation konnte bisher nicht festgestellt werden [43, 45, 46]. In Referenz [54] hat sich gezeigt, dass die Abhängigkeit des Hallfaktors von der Dotierstoffkonzentration in p-Typ Silicium minimal ist, so dass für alle Proben ein Wert von 0,77 verwendet werden kann. Für n-Typ Silicium werden innerhalb dieser Arbeit basierend auf dem Modell von Norton et al. [53] Werte zwischen 1,07 und 1,12 in Abhängigkeit von der Dotierstoffkonzentration für den Hallfaktor verwendet.

2.4.3 Basiswiderstand

Der spezifische Basiswiderstand ρ von einem Siliciumkristall oder von Siliciumwafern ist eine häufig bestimmte Kenngröße, da sein Wert über Messungen mit geringem Aufwand zugänglich ist (s. Abschnitt 2.8.2). Der spezifische Basiswiderstand entspricht dem reziproken Wert der Leitfähigkeit σ eines Materials. Unter der Leitfähigkeit wird der Ausdruck verstanden, der die Stromdichte J in einem Halbleiter mit dem angelegten elektrischen Feld E verbindet:

$$\begin{aligned} J &= \sigma E \\ &= \rho^{-1} E \end{aligned} \quad (2-15)$$

Für Silicium mit nur einem Dotierstoff vereinfacht sich der Ausdruck für den Basiswiderstand aus Gleichung (2-7) zu:

$$\rho^{-1} = q\mu_n N_D \quad \text{für n-Typ Silicium} \quad (2-16)$$

$$\rho^{-1} = q\mu_p N_A \quad \text{für p-Typ Silicium} \quad (2-17)$$

In kompensiertem Silicium, wenn eine der Dotierstoffkonzentrationen wesentlich größer ist als die andere, also $N_A \gg N_D$ oder $N_D \gg N_A$ gilt, dann ist der Basiswiderstand über die Majoritätenmobilität μ_{maj} folgendermaßen definiert:

$$\rho^{-1} = q\mu_{\text{maj}} N_{\text{netto}} \quad (2-18)$$

2.4.4 Bestimmungsmethoden

In diesem Abschnitt werden die gängigen Bestimmungsmethoden (direkte und indirekte) für die betrachteten Kenngrößen vorgestellt. Generell gilt: Aufgrund des Zusammenhanges in Gleichung (2-18) kann, sofern eine Dotierstoffsorte überwiegt, aus zwei der Kenngrößen die dritte berechnet werden.

Dotierstoffkonzentrationen:

- Direkte Messung an einem Siliciumwafer oder am Siliciumfeedstock mittels verschiedener zerstörerischer Methoden, wie „Inductively coupled plasma mass spectrometry“ (ICP-MS) oder „Glow discharge mass spectrometry“ (GDMS) möglich. Der Nachteil dieser Verfahren ist, dass die Proben für weiteren Gebrauch nicht zur Verfügung stehen.
- Indirekte Messung 1: Bestimmung der Ausgangskonzentration des Dotierstoffes in der Schmelze und Simulation der Konzentrationen im Kristall mittels der Scheil-Gleichung (s. Gleichung (2-4)).
- Indirekte Messung 2: (Nur für Materialien mit einer Dotierstoffsorte geeignet.) Messung des Basiswiderstandes eines Wafers und Bestimmung der Dotierstoffkonzentration mittels iterativem Verfahren unter Verwendung eines Mobilitätsmodells.

Nettodotierstoffkonzentration:

- Berechnung der Nettodotierstoffkonzentration unter Verwendung der Konzentrationen der Dotierstoffe und von Gleichung (2-5).
- Direkte Messung mittels ECV-Messungen, Hall-Messungen oder FTIR-FCA möglich. Die beiden letzten Methoden werden im Abschnitt 2.8 vorgestellt.

Mobilität:

- Direkte Messung mittels Hall-Messungen.
- Berechnung aus der Nettodotierstoffkonzentration und dem Basiswiderstand.
- Bestimmung mittels Mobilitätsmodell, wofür jedoch die Dotierstoffkonzentrationen bekannt sein müssen.

Basiswiderstand:

- Direkte Messung möglich, siehe Abschnitt 2.8.2.
- Indirekte Bestimmung aus den Dotierstoffkonzentrationen unter Verwendung eines Mobilitätsmodells möglich.

Insgesamt kann der komplette hier beschriebene Parametersatz unter Verwendung der Scheil-Gleichung und eines Mobilitätsmodells bestimmt werden, wenn die Ausgangskonzentrationen der Dotierstoffe in der Schmelze bekannt sind.

2.5 Rekombination und Lebensdauer

Der Übergang eines Elektrons vom Leitungsband ins Valenzband findet mittels Rekombination statt. Nach der Rekombination eines Elektrons stehen im Halbleiter ein Elektron und ein Loch weniger für den Ladungstransport zur Verfügung.

Durch äußere Anregung, wie z.B. Beleuchtung, werden Elektronen-Loch-Paare im Material erzeugt. Nach Beendigung der Anregung wird der Halbleiter über Rekombination der Überschussladungsträger zurück ins thermische Gleichgewicht gebracht. In diesem Zustand wird die gleiche Anzahl an Ladungsträgern erzeugt wie rekombiniert wird.

Im Folgenden wird zunächst in Abschnitt 2.5.1 der allgemeine Zusammenhang zwischen Rekombination und Ladungsträgerlebensdauer verdeutlicht. In Abschnitt 2.5.2 werden verschiedene Rekombinationsmechanismen kurz beschrieben. Für weitere Details zu diesen Rekombinationsmechanismen siehe Referenz [55]. Anschließend wird in Abschnitt 2.5.3 die Bedeutung der elektrischen Passivierung der Waferoberfläche motiviert.

2.5.1 Definitionen

Für die Rekombination der Überschussladungsträger nach der Auslenkung des Materials aus dem thermischen Gleichgewicht durch externe Anregung gilt der folgende Zusammenhang [55-57]:

$$\frac{\partial \Delta n(t)}{\partial t} = -U(\Delta n(t), n, p) \quad (2-19)$$

mit der Überschussladungsträgerdichte Δn , der Nettrekombinationsrate U , der Elektronen- bzw. Löcherdichte n bzw. p .

Daraus ergibt sich für den zeitabhängigen Abfall der Überschussladungsträgerdichte ein exponentieller Zusammenhang mit der Zeitkonstante τ :

$$\Delta n(t) = \Delta n(0)e^{-t/\tau} \quad (2-20)$$

Diese Zeitkonstante für den Übergang der Ladungsträger vom Leitungsband ins Valenzband ist definiert als Ladungsträgerlebensdauer τ :

$$\tau(\Delta n, n, p) = \frac{\Delta n}{U(\Delta n, n, p)} \quad (2-21)$$

Die Lebensdauern der einzelnen Rekombinationskanäle τ_i (s. Abschnitt 2.5.2) werden über folgenden Zusammenhang zur effektiven Lebensdauer τ_{eff} addiert, die die Lebensdauer aller Rekombinationskanäle gemeinsam widerspiegelt:

$$\frac{1}{\tau_{eff}} = \sum \frac{1}{\tau_i} \quad (2-22)$$

2.5.2 Rekombinationsmechanismen

Strahlende Rekombination

Dieser Rekombinationsmechanismus entspricht dem direkten Übergang eines Elektrons vom Leitungsband ins Valenzband, wobei die freiwerdende Energie in Form eines Photons abgegeben wird. Da Silicium ein indirekter Halbleiter ist, findet dieser Rekombinationsprozess im Vergleich zu direkten Halbleitern mit wesentlich geringerer Wahrscheinlichkeit statt. Ursache für diesen Unterschied ist der benötigte drei-Teilchen-Prozess, damit der Impulsunterschied zwischen Leitungsbandminimum und Valenzbandmaximum über ein Phonon überbrückt werden kann.

Auger-Rekombination

Die Auger-Rekombination ist ebenfalls ein drei-Teilchen-Prozess. Die durch die Rekombination eines Elektron-Loch-Paares freiwerdende Energie wird direkt auf einen freien Ladungsträger übertragen. Dieser Ladungsträger kann entweder ein Elektron im Leitungsband oder ein Loch im Valenzband sein. Die überschüssige Energie dieses Ladungsträgers wird über Phononen an den Kristall abgegeben. Die Auger-Rekombination findet verstärkt in Silicium mit hohen Ladungsträgerkonzentrationen statt und kann dort auch der limitierende Faktor sein.

Störstellenrekombination

In der Bandlücke werden durch den Einbau von Fremdstoffen, wie Dotierstoffen oder Verunreinigungen, diskrete Energieniveaus erzeugt. In Abhängigkeit des eingebauten Elementes bilden sich flache, nahe an der Bandkante liegende oder tiefe Störstellen. Durch die tiefen Störstellen wird ein zweistufiger Rekombinationsprozess ermöglicht: Zuerst geht ein Elektron vom Leitungsband ins Defektlevel über und im zweiten Schritt erfolgt der Übergang vom Defektlevel ins Valenzband, wo es mit einem Loch annihiliert. Die Rekombinationsrate der Störstellenrekombination und die daraus resultierende Lebensdauer wurden von Shockley, Read [58] und Hall [59] definiert.

In Siliciumwafern mit guter Oberflächenpassivierung (s. Abschnitt 2.5.3) ist die Rekombination über Störstellen der dominierende Rekombinationsprozess. Aus diesem Grund wird versucht die Anzahl der Störstellen gering zu halten.

Oberflächenrekombination

Aufgrund der unvollständig gebundenen Siliciumatome an der Kristalloberfläche erhöht sich die Anzahl der Defektlevel innerhalb der Bandlücke. Diese Defektlevel sind kontinuierlich über die Bandlücke verteilt und führen somit zu einer erhöhten Rekombination an der Oberfläche eines Wafers. Die Rekombinationsaktivität an der Oberfläche ist durch die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit S_v über die Rekombinationsrate an der Kristalloberfläche U_s definiert:

$$S_v = \frac{U_s}{\Delta n} \quad (2-23)$$

2.5.3 Oberflächenpassivierung

Die Oberflächenpassivierung dient der Reduktion der Rekombination an der Oberfläche. Mittels guter Oberflächenpassivierung ist es möglich, dass Messungen am Wafer die Volumeneigenschaften des Siliciums wiedergeben und nicht nur effektive Werte. Durch das Aufbringen einer dielektrischen Schicht auf die Oberfläche können unvollständig gebundene Siliciumatome an der Oberfläche Verbindungen mit den Atomen der Schicht eingehen. Durch diesen Vorgang verringert sich die Anzahl der oberflächenbedingten Defektlevel.

Der Wert der Rekombinationsrate an der Oberfläche hängt vom Verhältnis der Elektronen- und Löcherkonzentration ab [56]. Durch den gezielten Einbau von Majoritätsladungsträgern in die Passivierungsschicht kann dieses Verhältnis beeinflusst und die Rekombinationsrate zusätzlich gesenkt werden. Die Kenngröße für die Qualität einer Oberflächenpassivierung ist die Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit S_v . Je kleiner diese ist, desto besser ist die Passivierung.

2.6 Betrachtete Sauerstoffdefekte

2.6.1 Der metastabile Bor-Sauerstoff-Komplex

Der Bor-Sauerstoff-Komplex (BO-Komplex) hat seinen Namen daher, dass sowohl Bor als auch Sauerstoff in ausreichender Menge im Silicium vorliegen müssen, damit der Komplex gebildet wird. Ist nur eines der Elemente vorhanden, wie zum Beispiel in bordotiertem FZ-Silicium oder phosphordotiertem Cz-Silicium, wird der Komplex nicht gebildet [56]. Die genaue Zusammensetzung des Komplexes ist bisher unbekannt, jedoch gibt es verschiedene Theorien über die atomare Struktur des Komplexes, auf die im späteren Verlauf dieses Abschnittes eingegangen wird.

Drei Zustände des Defektes sind bekannt, die unterschiedliche elektronische Eigenschaften aufweisen [8]:

1. Der getemperte Zustand (annealed) weist eine geringe Rekombinationsaktivität auf, ist allerdings instabil gegenüber Beleuchtung bzw. Ladungsträgerinjektion. Die Erzeugung von Ladungsträgern führt zu einer Umwandlung in den degradierten Zustand.
2. Der degradierte Zustand (degraded) ist hoch rekombinationsaktiv und stabil unter Beleuchtung, sofern die Temperatur unterhalb von circa 50°C bleibt. Dieser Zustand kann durch Tempern bei erhöhter Temperatur im Dunkeln in den instabilen getemperten Zustand oder durch Tempern unter Beleuchtung in den stabilen regenerierten Zustand umgewandelt werden.
3. Der regenerierte Zustand (regenerated/deactivated) weist eine geringe Rekombinationsaktivität auf dem Niveau des getemperten Zustands auf, bleibt aber auch unter Beleuchtung stabil. Durch langes Tempern im Dunkeln bei Temperaturen oberhalb von 70°C kann der Defekt erneut in den instabilen getemperten Zustand überführt werden.

Aus den Lebensdauern im getemperten und degradierten Zustand (τ_0 und τ_{deg}) kann die sogenannte normierte Defektkonzentration N_t^* des BO-Komplexes über den Zusammenhang

$$N_t^* = \frac{1}{\tau_{deg}} - \frac{1}{\tau_0} \quad (2-24)$$

berechnet werden [60]. Durch diese Differenzbildung wird die Rekombination über andere Kanäle, wie z.B. die Oberfläche, herausgerechnet, da diese Rekombinationsprozesse in beiden Defektzuständen des BO-Komplexes unverändert sind. Bei der Defektkonzentration handelt es sich um eine zur tatsächlichen Defektkonzentration proportionale Hilfsgröße, da die Einfangquerschnitte des Defektes nicht bekannt sind. Für zeitabhängige Messreihen zur Aktivierung oder Deaktivierung des Komplexes kann zur Berechnung von $N_t^*(t)$ die Lebensdauer des degradierten Zustandes τ_{deg} durch den zeitabhängigen Wert der Lebensdauer $\tau(t)$ ersetzt werden.

Anhand von bordotiertem Cz-Silicium wurde gezeigt, dass die Bildungsrate des rekombinationsaktiven Komplexes quadratisch von der Borkonzentration $[B]$ abhängt und der Sättigungswert der normierten Defektkonzentration $N_{t,sat}^*$ linear von $[B]$ und quadratisch von der interstitiellen Sauerstoffkonzentration $[O_i]$ abhängt [60-62]. Daraus wurde geschlossen, dass es sich bei dem Bor-Sauerstoff-Komplex um den Zusammenschluss eines substitutionellen Boratoms B_s und eines Sauerstoffdimers O_2 handelt.

Neuere Untersuchungen auf mit bor- und phosphordotiertem – kompensiertem – Cz-Silicium haben für p-Typ Silicium gezeigt, dass die Bildungsrate des rekombinationsaktiven Komplexes

xes quadratisch von der Löcherkonzentration abhängt und dass $N_{t,sat}^*$ nicht linear von $[B]$ sondern linear von der Nettodotierstoffkonzentration N_{netto} abhängt [63]. Diese beiden beobachteten Abhängigkeiten der Bildungsrate und der Defektkonzentration widersprechen der vermuteten Zusammensetzung des BO-Komplexes als B_5O_2 , da in dieser Komplexzusammensetzung B_5 direkt involviert ist und daher nicht sowohl die Bildungsrate als auch die Defektkonzentration unabhängig von der Borkonzentration sein können [64]. Auch ein latenter B_5O_2 -Komplex ist keine Alternative, da der dafür benötigte eingefrorene latente Komplex $(B_5O_2)^-$ sein müsste, der proportional zu $[B]O^2$ ist [64]. Aus diesem Grund wurde von Voronkov et al. ein neues Modell [64] zur Zusammensetzung des Bor-Sauerstoff-Komplexes entwickelt. In diesem wird angenommen, dass es sich beim BO-Komplex um einen B_iO_2 Defekt handelt, welcher während des Abkühlens des Kristalls als inaktiver Defekt eingefroren wird und durch die Beleuchtung aktiviert wird.

Aufgrund der Tatsache, dass die Lebensdauerdegradation durch Beleuchtung auch in mit Bor und Phosphor dotiertem n-Typ Cz-Silicium beobachtet wurde [65-67], musste das Modell weiter angepasst werden. In p-Typ Cz-Silicium war schon zuvor beobachtet worden, dass es eine schnelle und eine langsame Degradation gibt, wobei die schnelle Komponente einen größeren Anteil des Lebensdauerabfalls ausmacht. In einem überarbeiteten Defektmodell wurde von Voronkov et al. [68] davon ausgegangen, dass es sich bei der schnellen Degradation um die Aktivierung des B_5O_2 -Komplexes handelt, während die langsame Degradation durch die Aktivierung des B_iO_2 -Komplexes hervorgerufen wird. In n-Typ Cz-Silicium läuft die Degradation deutlich langsamer ab, weshalb davon ausgegangen wird, dass hier nur die Aktivierung des B_5O_2 -Komplexes, also die schnelle Degradation in p-Typ Cz-Silicium, beobachtet wird, weil die Zeitskala der Aktivierung des B_iO_2 -Komplexes, also der langsamen Degradation in p-Typ Cz-Silicium, viel zu groß ist [68]. Der B_5O_2 -Komplex liegt ebenfalls als latenter Komplex vor, der durch die Beleuchtung in einen rekombinationsaktiven Zustand umgewandelt wird. Für diese Umwandlung werden sowohl Löcher als auch Elektronen benötigt, wie anhand des Energieschemas in Abbildung 2-4 gezeigt werden kann.

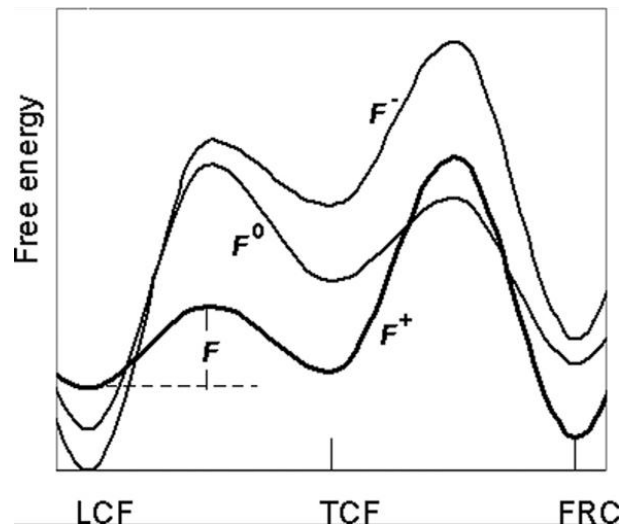


Abbildung 2-4: Energieschema für die Umwandlung des B_5O_2 -Komplexes vom latenten Komplex (hier LCF) über einen metastabilen Zwischenzustand (hier TCF) in den rekombinationsaktiven Zustand (hier FRC). Entnommen aus Referenz [68].

Der latente Komplex (LCF), der im getemperten Zustand vorliegt, wird durch Einfang von zwei Löchern vom negativ geladenen in den positiv geladenen Energiezustand überführt und kann sich durch Überwinden der Energiebarriere in den Zwischenzustand¹ (TCF) umwandeln. Für die Umwandlung des Zwischenzustandes in den rekombinationsaktiven Defekt (FRC), der im degradierten Zustand vorliegt, ist der Einfang eines Elektrons nötig, um den positiv geladenen Zwischenzustand in einen neutralen umzuwandeln. Dieser weist eine geringere Energiebarriere zum rekombinationsaktiven Defektzustand auf.

Neueste Untersuchungen an Proben mit zusätzlicher Gallium-Dotierung haben gezeigt, dass sich für dieses Material eher eine Abhängigkeit der normierten Defektkonzentration von der Borkonzentration als von der Nettodotierstoffkonzentration ergibt [69]. Das Defektmodell wurde angepasst, um diese Abhängigkeiten zu berücksichtigen [70]. Dieses neue Modell schlägt vor, dass es sich bei der für die langsame Degradation verantwortlichen Komponente des BO-Komplexes um B_iB_5O handelt. Laut dem Modell wird dieser Komplex während des Abkühlens aus den zwei eingefrorenen Defekten B_5O und B_iO gebildet, indem sich bei Temperaturen $< 300\text{ °C}$ der B_iO -Komplex aufspaltet und sich das Bi z.B. an den B_5O -Komplex anlagert. Die Defektkonzentration des so gebildeten B_iB_5O -Komplexes hängt quadratisch von der interstitiellen Sauerstoffkonzentration, da beide Ausgangsdefekte linear von Sauerstoff abhängen, und linear von der Nettodotierstoffkonzentration in bor- und phosphordotiertem Silicium ab. Existiert zusätzlich noch Gallium als Akzeptor im Silicium, dann steht Ga_s ebenfalls als Verbindungspartner für die B_i -Atome zur Verfügung, so dass sich statt einer Abhängigkeit von der Nettodotierstoffkonzentration eine lineare Abhängigkeit vom Verhältnis aus

¹ Dieser Zwischenzustand entspricht keinem der beobachteten Defektzustände des BO-Komplexes.

der Nettodotierstoffkonzentration N_{netto} , der Borkonzentration $[B]$ und der Galliumkonzentration $[Ga]$ ergibt:

$$\frac{[B] \cdot N_{\text{netto}}}{[B] + [Ga]} \quad (2-25)$$

Diese neue Abhängigkeit wird anhand eines breiten Probensatzes in Abschnitt 6.1 überprüft.

Für die Bildungsrate des regenerierten Zustandes wurde eine Abhängigkeit von der interstitiellen Sauerstoff- und der Borkonzentration gefunden [71-73]: Die Bildungsrate wird kleiner, je größer die Konzentration an Sauerstoff bzw. Bor wird. In Referenz [73] wurde eine geringere Abhängigkeit von der Borkonzentration beobachtet als in Referenz [71]. Aus der neueren Publikation [71] geht jedoch hervor, dass die Bildungsrate des regenerierten Zustandes eine stärkere Abhängigkeit von der Borkonzentration als von der Sauerstoffkonzentration aufweist. Auf Modellebene [70] wurde die beobachtete Regeneration durch Dissoziation der B_iB_5O -Komplexe und Anlagerung der Komponenten an andere Komplexe erklärt, wobei die genaue Zusammensetzung dieser anderen Komponenten ungeklärt ist. Aufgrund der beobachteten Abhängigkeiten der Bildungsrate von Bor und Sauerstoff wird vermutet, dass es sich hierbei ebenfalls um eine Kombination dieser Elemente handelt. Die Bestimmung der Zusammenhänge bei der Regeneration ist Gegenstand aktueller Forschung. Walter et. al [74] vermuten, dass sich Nanopräzipitate aus B_i -Atomen bilden, die sich vom B_iB_5O -Komplex abgespalten haben, so dass der Komplex nicht mehr in seiner aktiven Form vorliegt. Diese Theorie entspricht der im Modell vorgestellten Theorie [70]. Andere Gruppen haben einen Einfluss von Wasserstoff festgestellt, indem sie gezeigt haben, dass die Regeneration nur in Silicium, das Wasserstoff enthält, auftritt [75-78].

2.6.2 Thermische Donatoren

Thermische Donatoren (TD) sind Sauerstoffcluster, die sich während der Herstellung von sauerstoffreichen Kristallen ausbilden und ein- oder mehrfach negativ geladen sind. Sie können mit Hilfe von Hochtemperaturprozessen aufgelöst oder umgeformt werden, so dass die negativen Ladungen entfernt werden. Die Bildung der thermischen Donatoren findet bei Temperaturen im Bereich von 300 - 500 °C statt [79, 80], also beispielsweise während der Abkühlung von fertig gezogenen Siliciumkristallen. Durch gezielte Temperaturbehandlungen im oben genannten Bereich können in Silicium auch thermische Donatoren zu Forschungszwecken erzeugt werden (z.B. [45]). Es sind viele unterschiedliche Zusammensetzungen von thermischen Donatoren bekannt, die sich in Anzahl und energetischer Lage der Donatorniveaus unterscheiden [79, 80]. Je nach Lage des Fermi-Niveaus können die verschiedenen thermischen Donatoren einfach, zweifach oder gar nicht geladen auftreten und wirken als Donatoren im Siliciumkristall. Aufgrund der niedrigen Lage des Fermi-Niveaus sind thermi-

sche Donatoren in p-Typ Silicium üblicherweise doppelt positiv geladen (double donors) [9]. Aufgrund der Donatoreigenschaft beeinflussen diese Sauerstoffkomplexe den Basiswiderstand des Siliciums. In p-Typ Silicium wird die Konzentration der zur Leitfähigkeit beitragenden Ladungsträger verringert, während in n-Typ Silicium ihre Konzentration vergrößert wird. Entsprechend wird bei vorhandenen thermischen Donatoren in p-Typ Silicium ein höherer Wert und in n-Typ Silicium ein kleinerer Wert für den Basiswiderstand gemessen. Im Umkehrschluss heißt das: Durch das Neutralisieren der thermischen Donatoren bei Hochtemperaturprozessen mit Temperaturen größer als 500 °C [79, 81-83], wird der Basiswiderstand von zuvor unbehandeltem (as-grown) p-Typ Silicium kleiner und der von n-Typ Silicium größer. Ein Hochtemperaturprozess zum Austreiben von thermischen Donatoren sollte jedoch bei > 800 °C durchgeführt werden, da sich im Temperaturbereich von 550-800 °C sogenannte neue Donatoren bilden, die ebenfalls die Messung des Basiswiderstandes stören [82, 84]. Für weitere Informationen siehe Referenzen [9, 79, 80, 82, 84, 85].

Durch das Auftreten thermischer Donatoren ist es in as-grown Cz-Silicium oft nicht möglich den eigentlichen Basiswiderstand aufgrund der im Silicium vorhandenen Dotierstoffe zu bestimmen ohne vor dem eigentlichen Solarzellenherstellungsprozess einen zusätzlichen für die Solarzellenproduktion unnötigen Hochtemperaturprozess durchzuführen. Solarzellenhersteller müssen sich daher oft auf die Angaben des Waferhersteller verlassen, da eine Überprüfung der angegebenen Parameter bei Materialeingang einen erheblichen Mehraufwand bedeutet.

2.6.3 Sauerstoffpräzipitate

Sauerstoffpräzipitate sind Ausscheidungen einer SiO_x -Phase im Siliciumkristall. Die Bildung von Sauerstoffpräzipitaten ist, wie die Bildung von thermischen Donatoren, meist eine Folge der Bedingungen während des Kristallziehprozesses und einer hohen Sauerstoffkonzentration im Silicium. Je nach Verhältnis aus Wachstumsgeschwindigkeit V und dem Temperaturgradienten G an der fest-flüssig Phasengrenze werden unterschiedliche intrinsische Punktdefekte ins Silicium eingebaut: Leerstellen („vacancies“) auf Siliciumgitterplätzen bei hohen Ziehgeschwindigkeiten oder zusätzliche Siliciumatome auf Zwischengitterplätzen („self-interstitials“) bei langsamem Kristallwachstum. Für die Bildung von Sauerstoffpräzipitaten sind Wechselwirkungen der Leerstellen mit im Siliciumkristall gelöstem Sauerstoff verantwortlich, wobei abhängig von der Temperatur und der Konzentration der Leerstellen C_V unterschiedliche Defekte in den Kristall eingebaut werden, wie in Abbildung 2-5 dargestellt.

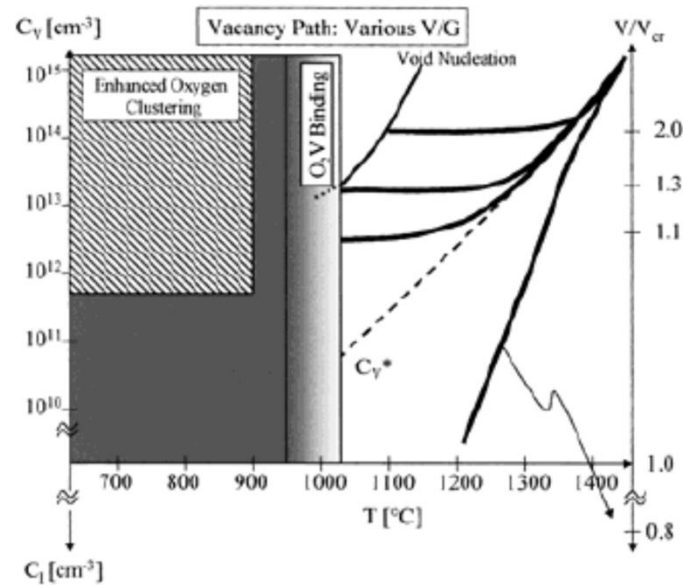


Abbildung 2-5: Einbindung von Leerstellen in einen wachsenden Kristall. Die dicken durchgezogenen Linien zeigen die Entwicklung der Leerstellenkonzentration C_V während des Abkühlens des Kristalls für verschiedene Verhältnisse von V und G . Die dünne durchgezogene Linie stellt die Nukleations-temperatur für Fehlstellen („Void“) in Abhängigkeit von C_V dar. Aus Referenz [86] entnommen.

Wird ein Kristall besonders schnell abgekühlt, kann es somit vorkommen, dass die Leerstellenkonzentration unterhalb von 900 °C noch so hoch ist, dass es zur Bildung von Sauerstoffclustern bzw. -präzipitaten kommt. Auch während Hochtemperaturprozessen zwischen 600 °C und 950 °C in der Solarzellenfertigung können Konstellationen von Temperatur und Leerstellenkonzentration zu einer Bildung von Sauerstoffpräzipitaten führen, wie in Abbildung 2-5 mit einem hellgrau gemusterten Bereich angedeutet ist. In der Herstellung von Silicium-Bauelementen der Mikroindustrie wird die Präzipitation von Sauerstoff im Wafervolumen gezielt ausgenutzt, um an der Waferoberfläche die sogenannte „denuded zone“ herzustellen und Verunreinigungen an den Sauerstoffpräzipitaten im Volumen zu gettern. In der Solarzellenfertigung sollte diese dagegen möglichst vermieden werden, da die Grenzflächen zwischen Silicium und Sauerstoffpräzipitaten rekombinationsaktiv sind und somit die Lebensdauer der Ladungsträger stark absinkt. Weitere Informationen über die Bildung von Sauerstoffpräzipitaten sind in den Referenzen [86-91] zu finden und die Auswirkung auf die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger wird in den Referenzen [10, 92, 93] gezielt untersucht.

2.7 Solarzellen

Solarzellen dienen der Umwandlung von Sonnenlicht in Strom. Ihre Funktionsweise und die benötigten Grundlagen aus der Halbleiterphysik können in verschiedenen Fachbüchern nachgelesen werden [12, 55, 57, 94-96]. In diesem Abschnitt werden die Basisgrößen, die mittels IV-Messung bestimmt werden, erläutert und anschließend noch die im Rahmen

dieser Arbeit für den Vergleich verschiedener Feedstockarten in Kapitel 8 verwendeten Solarzellenkonzepte vorgestellt.

2.7.1 Kenngrößen einer Solarzelle

Die charakteristischen Kenngrößen einer Solarzelle werden durch die Messung der IV-Kennlinie unter Beleuchtung bestimmt. Abbildung 2-6 zeigt den typischen Verlauf einer Kennlinie in Sperrrichtung, in die verschiedene, zur Beschreibung der Qualität einer Solarzelle nötige Kenngrößen eingezeichnet sind.

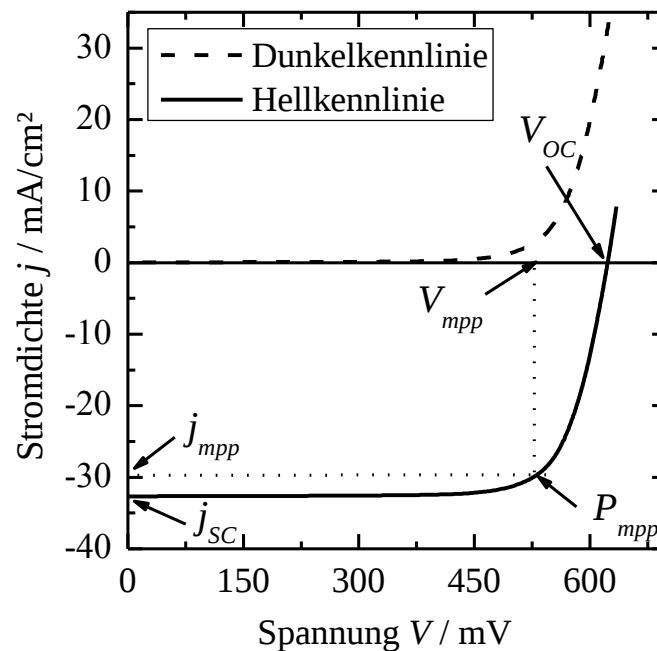


Abbildung 2-6: Darstellung einer Strom-Spannungs-Kennlinie einer Solarzelle unter Beleuchtung und ohne Beleuchtung. Die eingezeichneten charakteristischen Größen zur Beschreibung der Kennlinie werden im Text erklärt. Aus Referenz [97] entnommen.

Im Folgenden wird beschrieben wie die einzelnen Parameter aus der Kennlinie unter Beleuchtung extrahiert werden:

- Unter der *Leerlaufspannung* V_{OC} („open circuit voltage“) wird diejenige Spannung verstanden, die zwischen dem n- und p-dotierten Regionen anliegt, wenn kein Strom fließt. D.h. ihr Wert wird am Schnittpunkt der Kennlinie mit der x-Achse bestimmt. Für die Leerlaufspannung ergibt sich aus der Kontinuitätsgleichung folgender Zusammenhang:

$$V_{OC} \approx \ln(I_{SC}/I_0) \quad (2-26),$$

mit dem Dunkelstrom I_0 und dem Kurzschlussstrom I_{SC} . Der Dunkelstrom selber ist abhängig von der Diffusionslänge der Minoritäten und der Dotierung [55].

- Der Wert der *Kurzschlussstromdichte* J_{SC} („short circuit current“) wird bestimmt über den Schnittpunkt der Kennlinie mit der y-Achse und entspricht somit demjenigen Strom, der fließt, wenn die Zelle kurzgeschlossen ist.
- Im Normalfall wird eine Solarzelle am Punkt maximaler Leistung P_{mpp} („maximum power point“) betrieben und nicht bei den Bedingungen für V_{OC} oder J_{SC} . Dieser Punkt entspricht demjenigen auf der Kennlinie, bei dem das Rechteck innerhalb der Kennlinie maximal ist. Die dazugehörigen Strom- und Spannungswerte werden mit J_{mpp} und V_{mpp} bezeichnet. Aus dem Verhältnis des Rechtecks, das durch J_{mpp} und V_{mpp} gebildet wird, zu demjenigen, das durch V_{OC} und J_{SC} gebildet wird, berechnet sich der sogenannte *Füllfaktor* FF über

$$FF = \frac{V_{mpp} \cdot J_{mpp}}{V_{OC} \cdot J_{SC}} = \frac{P_{mpp}}{V_{OC} \cdot J_{SC}} \quad (2-27)$$

- Der *Wirkungsgrad* η ist die entscheidende Größe, die angibt wieviel der eingestrahelten Leistung P_{Licht} in der Solarzelle in elektrische Leistung umgesetzt wurde. Der Wirkungsgrad entspricht somit dem Verhältnis von P_{mpp} zu P_{Licht} :

$$\eta = \frac{P_{mpp}}{P_{Licht}} = \frac{FF \cdot V_{OC} \cdot J_{SC}}{P_{Licht}} \quad (2-28)$$

2.7.2 Verwendete Solarzellenkonzepte

Für die Untersuchung der Eignung alternativer Feedstockmaterialien für die Solarzellenproduktion in Kapitel 8 wurden zwei verschiedene Solarzellenkonzepte für p-Typ Silicium verwendet. Das eine ist das Al-BSF Solarzellenkonzept, welches aktueller Standard in der Industrie ist, und das PERC Solarzellenkonzept, welches ein Konzept für Hocheffizienzsolarzellen ist. Im Folgenden werden der Aufbau und die Herstellung beider Konzepte beschrieben und die Unterschiede verdeutlicht.

2.7.2.1 Al-BSF Solarzellenkonzept

Der Begriff Al-BSF stammt von dem aus Aluminium (Al) gebildeten „back-surface-field“ (BSF) auf der Rückseite der Solarzelle. Diese Aluminiumschicht auf der Rückseite dient sowohl zur Kontaktierung der Basis als auch zur Reflexion von Elektronen zurück in die Zelle. In Abbildung 2-7 ist links der Prozessablauf für die Produktion von Al-BSF Solarzellen und rechts eine schematische Darstellung einer Al-BSF Solarzelle gezeigt.

Textur
Emitterdiffusion
Phosphorglasätze
Antireflexbeschichtung
VS-Siebdruck
RS-Siebdruck
Kontaktfeuern
Laser-Kanten-Isolation

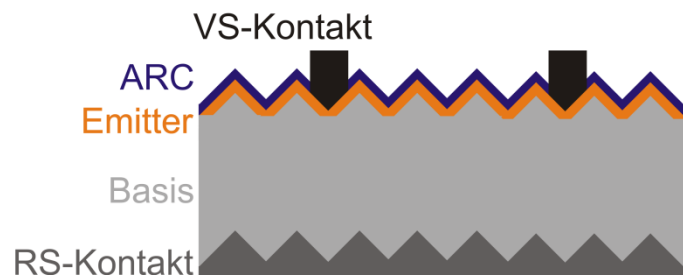


Abbildung 2-7: (links) Prozessablauf zur Herstellung von Al-BSF Solarzellen. (rechts) Schematische Darstellung einer Al-BSF Solarzelle.

Für die Details der einzelnen Prozessschritte sei auf die entsprechende Literatur verwiesen, eine Übersicht ist z.B. in den Referenzen [98, 99] zu finden. An dieser Stelle wird ein kurzer Überblick über die Funktion der einzelnen Elemente gegeben.

- Die *Vorderseitenkontakte* dienen zur Kontaktierung der n-dotierten Emitterschicht. Diese Kontakte bestehen aus dünnen Fingern zum einsammeln der Ladungen in der kompletten Emitterschicht und aus dickeren Busbars für die Kontaktierung mit Lötverbindern und die Weiterleitung des Stroms.
- Die *Antireflexschicht* (ARC) besteht aus SiN_x und wird mittels PECVD aufgebracht. Die Funktion der Antireflexschicht ist es die Reflexion des einfallenden Lichtes zu minimieren, so dass mehr Überschussladungsträger erzeugt werden können. Dies führt zur Steigerung des Wirkungsgrades.
- Die *Emitterschicht* ist n-dotiert und sorgt für die Ausbildung des benötigten pn-Übergangs.
- Die *Textur* dient der Optimierung der Oberfläche für besseren Lichteinfang. Nebenbei wird während des Texturprozesses auch noch der Sägeschaden vom Drahtsägeprozess des Waferschneidens entfernt.
- Die *Basis* entspricht dem ursprünglichen Wafermaterial. In ihr werden die Elektronen-Loch-Paare gebildet, die der Ursprung des erzeugten Stroms sind.
- Die *Rückseitenkontakte* bestehen aus zwei verschiedenen Materialien. Zum einen eine fast vollflächige Al-Schicht und zum anderen kleinere Kontaktpads aus AgAl. Die Al-Schicht dient der Sammlung der erzeugten Löcher. Für die Modulfertigung werden die Lötverbinder jedoch auf den Kontaktpads angebracht, da die Löteigenschaften von reinem Aluminium schlecht sind.

Die Al-BSF Solarzelle ist aufgrund ihrer Einfachheit und der robusten Prozesse bei gleichzeitig relativ guten Wirkungsgraden noch die gängige Wahl in der Solarindustrie.

2.7.2.2 PERC Solarzellenkonzept

Im Gegensatz zu einer Al-BSF Solarzelle hat eine PERC („passivated emitter and rear cell“) Solarzelle eine passivierte Rückseite und einen passivierten Emitter [100]. Für die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten PERC Solarzellen wurde die Passivierung mittels eines thermischen Oxides durchgeführt, das für die Rückseitenpassivierung mittels PECVD mit SiO_x und SiN_x aufgedickt wurde. Solarzellen mit diesem Passivierungstyp werden auch als PERC-TOPAS („thermal oxide passivated all sides“) Solarzellen bezeichnet. In Abbildung 2-8 ist links der Prozessablauf für die Produktion von PERC-TOPAS Solarzellen und rechts eine schematische Darstellung einer PERC-TOPAS Solarzelle gezeigt.

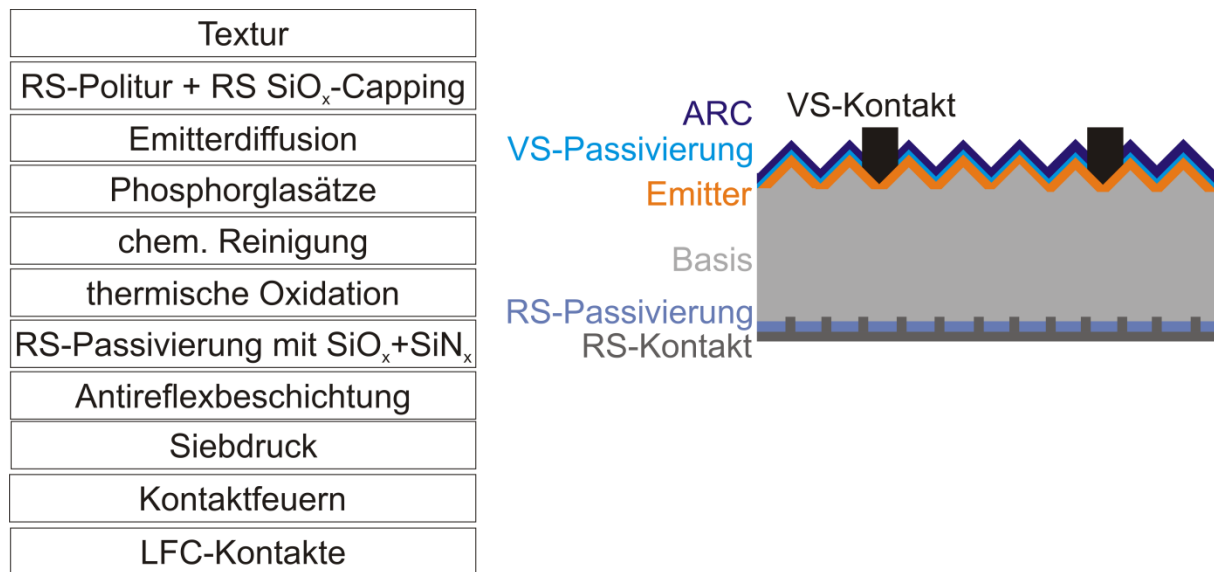


Abbildung 2-8: (links) Prozessablauf zur Herstellung von PERC-TOPAS Solarzellen. (rechts) Schematische Darstellung einer PERC-TOPAS Solarzelle.

Für die Details der einzelnen Prozessschritte sei auf die entsprechende Literatur verwiesen [101-103]. An dieser Stelle wird ein kurzer Überblick über die Funktion der zusätzlichen Elemente gegeben.

- Die *Passivierungsschicht des Emitters* sorgt für eine Verringerung der Rekombination im Emitter und damit einer höheren IQE.
- Die *Passivierungsschicht an der Zellrückseite* hat zwei Funktionen: Verbesserung der Reflexion an der Rückseite und die Verringerung der Rekombination an der Rückseite.
- Die *LFC-Kontakte* dienen der lokalen Kontaktierung der Basis durch die Passivierungsschicht hindurch, so dass in den Bereichen dazwischen die Eigenschaften der Passivierungsschicht nicht verändert werden. Im Gegensatz zu der vollflächigen Kontaktierung der Al-BSF Solarzellen müssen hier größere Querströme in der Basis fließen, damit die Ladungsträger die Kontakte erreichen.

Aufgrund der größeren Anzahl an Prozessschritten und der Komplexität mancher Prozessschritte hat es dieses Solarzellenkonzept trotz der höheren Wirkungsgrade noch nicht geschafft die Al-BSF Solarzellen abzulösen.

2.8 Eingesetzte Messtechnik

In diesem Abschnitt wird die im Rahmen dieser Arbeit eingesetzte Messtechnik kurz erläutert. Für jedes Messgerät wird das Grundprinzip und die Funktionsweise vorgestellt. Für weitere Informationen zu den einzelnen Messtechniken sei auf die angegebene Literatur verwiesen.

2.8.1 Quasi-Steady-State Photoconductance (QSSPC)

Die QSSPC dient der Bestimmung der Lebensdauer der Minoritätsladungsträger und kann eingesetzt werden für Wafer vom as-cut Zustand bis nach Oberflächenpassivierung. Die Messungen innerhalb dieser Arbeit wurden entweder mit einer WTC 100 oder WTC 120 von Sinton Consulting Inc. durchgeführt, wobei für die Messungen an einem Wafer immer entweder die eine oder die andere Anlage verwendet wurde.

Das Messprinzip der Anlage ist folgendes: Über einen Fotoblitz werden Ladungsträger innerhalb der Probe angeregt und so die Leitfähigkeit der Probe geändert. Mittels eines Schwingkreises wird die zeitliche Änderung der Leitfähigkeit $\Delta\sigma(t)$ während der Rekombination der Ladungsträger gemessen. Parallel dazu wird die Beleuchtungsintensität $I(t)$ des Fotoblitzes über eine Referenzsolarzelle gemessen. Durch kontrolliertes Abklingen des Fotoblitzes ist es möglich einen Intensitätsbereich von mehreren 100 mW/cm² mit einer Messung abzurufen, so dass die Lebensdauer bei unterschiedlichen Injektionsdichten untersucht werden kann. Die zeitliche Änderung der Beleuchtungsintensität und der Leitfähigkeit wird mittels PC erfasst.

Aus der gemessenen Leitfähigkeitsänderung wird über

$$\Delta n_{av}(t) = \frac{\Delta\sigma(t)}{qW(\mu_n + \mu_p)} \quad (2-29)$$

die mittlere Überschussladungsträgerdichte $\Delta n_{av}(t)$ unter Verwendung der Probendicke W , der Elementarladung q und der Mobilität der Elektronen μ_n bzw. Löcher μ_p bestimmt [104]. Für die Mobilität der Elektronen bzw. Löcher wird das Modell von Dannhäuser [35] und Krause [36] verwendet. Aufgrund dessen, dass die Mobilitäten ebenfalls eine Δn -Abhängigkeit aufweisen, kann $\Delta n_{av}(t)$ nur iterativ bestimmt werden.

Zur Bestimmung der mittleren Generationsrate G_{av} wird die gemessene mittlere Beleuchtungsintensität $I_{av}(t)$ verwendet:

$$G_{av}(t) = \frac{I_{av}(t)f_{abs}N_{ph}^{1sun}}{W} \quad (2-30),$$

mit N_{ph}^{1sun} dem Photonenfluss bei einer Beleuchtung mit 100 mW/cm² (1 Sonne) und f_{abs} einem Faktor zur Berücksichtigung der Tatsache, dass nicht alle einfallenden Photonen absorbiert werden, und der unterschiedlichen Oberflächen von der Referenzzelle und der gemessenen Probe.

Für den Fotoblitz stehen zwei verschiedene Modi mit unterschiedlichen Abklingzeiten des Blitzes zur Verfügung:

- (i) *Quasistatischer Messmodus*: Es wird ein langsam abklingender Lichtpuls verwendet, dessen Abklingkonstante größer als die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger in der Probe ist. Aus diesem Grund sind die Generation und die Rekombination innerhalb der Probe zu jedem Zeitpunkt der Messung im quasistatischen Gleichgewicht
- (ii) *Transienter Messmodus*: Die Abklingkonstante des Lichtpulses ist viel kürzer als die Lebensdauer der Minoritätsladungsträger innerhalb der Probe. Zu Beginn der Messung wird eine gewisse Überschussladungsträgerdichte Δn erzeugt, die dann im Dunkeln ohne weitere Generation rekombiniert.

Die effektive Lebensdauer τ_{eff} dieser beiden Messmodi berechnet sich über [105]:

$$\tau_{eff}(t) = \frac{\Delta n_{av}(t)}{G_{av}(t)} \quad \text{Quasistatischer Messmodus} \quad (2-31)$$

$$\tau_{eff}(t) = \frac{\Delta n_{av}(t)}{\frac{\partial \Delta n_{av}(t)}{\partial t}} \quad \text{Transienter Messmodus} \quad (2-32)$$

Aufgrund der jeweiligen Randbedingung aus effektiver Lebensdauer und Abklingkonstante des Blitzes für die beiden Messmodi, gelten beide Modi nur unter bestimmten Bedingungen. Für den quasistatischen Messmodus muss $\tau_{eff} < 0,1 \times$ Blitzabklingkonstante und für den transienten Modus $\tau_{eff} \gg$ Blitzabklingkonstante gelten. Aufgrund der Dauer des Blitzes für den transienten Modus von ca. 15 μ s ist dieser Modus erst für Lebensdauer von über 200 μ s geeignet.

Für den Übergangsbereich zwischen diesen beiden Messmodi wurde von Nagel et al. [106] eine Auswertung entwickelt. Die beiden anderen Messmodi sind Grenzfälle dieser generalisierten Auswertung, bei der die effektive Lebensdauer über die folgende Gleichung berechnet wird:

$$\tau_{eff}(t) = \frac{\Delta n_{av}(t)}{G_{av}(t) - \frac{\partial \Delta n_{av}(t)}{\partial t}} \quad \text{Generalisierte Auswertung} \quad (2-33)$$

2.8.2 Methoden zur Widerstandsbestimmung

Widerstandsmessungen dienen sowohl zur Bestimmung des spezifischen Basiswiderstandes eines Halbleiters als auch zur Bestimmung des Widerstandes einer aufgetragenen Schicht. Beide, im Folgenden beschriebenen Methoden bestimmen den Schichtwiderstand R_{sh} einer Probe. Besteht die Probe nur aus einer einzigen Schicht, dann kann der spezifische Basiswiderstand ρ aus dem Schichtwiderstand R_{sh} und der Probendicke W über den Zusammenhang

$$\rho = R_{sh} W \quad (2-34)$$

berechnet werden. Die Einheit für den spezifischen Basiswiderstand ist Ωcm und die für den Schichtwiderstand Ω/sq .

2.8.2.1 4-Spitzen-Messung

Der Name dieser Messmethode ist eine Folge des Messaufbaus. Am Messkopf sind vier Messspitzen in einer Reihe bei festem Spitzenabstand s angeordnet. Nach der Kontaktierung der Probe wird zwischen den äußeren Spitzen ein konstanter Strom I angelegt und zwischen den beiden inneren Spitzen die in der Probe abfallende Spannung V gemessen.

Da sich der Strom nicht nur zwischen den Spitzen ausbreitet, sondern in alle Richtungen fließt, muss dieses Verhalten bei der Berechnung des Schichtwiderstandes aus den Werten für den Strom und die Spannung berücksichtigt werden. Dieses Verhalten wird durch einen Faktor F_{app} bei der Berechnung berücksichtigt [105].

Ein weiterer zu berücksichtigender Faktor ist die Probengeometrie und die Positionierung der Messspitzen auf der Probe. Für die Berechnung der verschiedenen Elemente dieses Faktors, hier F_{Geo} genannt, wird auf Referenz [105] verwiesen.

Der Schichtwiderstand R_{sh} der gemessenen Probe berechnet sich wie folgt:

$$R_{sh} = F_{app} F_{Geo} \frac{V}{I} \quad (2-35)$$

2.8.2.2 Eddy-Current (induktive Messung)

Für die induktiven Widerstandsmessungen innerhalb dieser Arbeit wurde ein Messgerät der Firma Kitec verwendet, das in der Bandstrecke des Diffusionsofens integriert ist. Dieser Umstand erlaubt automatisierte Messungen von vielen Wafern in kurzer Zeit, da eine einzelne Messung nur ca. 1-2 Sekunden dauert. Somit ist dieses Messgerät besonders für die Eingangsscharakterisierung aller Wafer eines Cz-Kristalles gut geeignet.

Mittels eines Transportbandes werden die Wafer durch das Messgerät hindurch befördert. Während des Probentransportes durch das Messgerät, der normalerweise mit einer Geschwindigkeit von 300 mm/s erfolgt, findet die kontaktlos ablaufende Messung statt. Durch die Transportbänder ist dieses Messgerät nur für Proben mit einer Kantenlänge zwischen 125 mm und 210 mm geeignet.

Im Messgerät befindet sich ein Schwingkreis der über Spulen ein Magnetfeld erzeugt, welches den Spalt für die Wafer senkrecht durchläuft. Durch das Magnetfeld werden im Wafer Wirbelströme erzeugt, die den Schwingkreis dämpfen. In Abhängigkeit von der Leitfähigkeit des Wafers ist die Dämpfung stärker oder schwächer, so dass mittels geeigneter Kalibrierung der Schichtwiderstand der Probe bestimmt werden kann. Für weitere Informationen zum Messprinzip oder dem Messaufbau sei auf Referenz [107] verwiesen.

Für einen Wafer mit 156 mm Kantenlänge werden über drei Sensoren, die einen Durchmesser von 12,5 mm haben, die Schichtwiderstände von drei Spuren über den Wafer bestimmt, wobei die interne Triggerung des Gerätes so geregelt ist, dass nur Messungen stattfinden, wenn alle Sensoren vollständig vom Wafer „bedeckt“ sind.

Da sich der Wafer während der Messung vollständig im Magnetfeld befindet und somit die Wirbelströme des ganzen Wafers erfasst werden, ist es nicht möglich einzelne Schichten des Wafers unabhängig voneinander zu messen. Für die Bestimmung einzelner Schichten sind daher zwei Messungen nötig: Eine vor dem Aufbringen der Schicht und eine hinterher. Anschließend werden beide Messungen, wie in Referenz [107] beschrieben, miteinander verrechnet.

2.8.3 Photolumineszenz

Mittels eines Lumineszenz-Messplatzes wird die Strahlung gemessen, die bei der strahlenden Rekombination frei wird. Die Anregung der Probe kann entweder durch Bestrahlung mit monochromatischem Licht (Photolumineszenz) oder durch eine angelegte Spannung (Elektrolumineszenz) erfolgen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde sich auf die Verwendung der Photolumineszenz beschränkt. Die theoretischen Grundlagen der Photolumineszenz und der Aufbau des Messplatzes werden im Folgenden kurz zusammengefasst. Für weitere Details sei auf die Literatur, z.B. die Referenzen [108, 109], verwiesen.

Bei der Photolumineszenz werden mittels eines Lasers Überschussladungsträger in der Probe angeregt. Der im Rahmen dieser Arbeit verwendete Laser hat eine Wellenlänge von 790 nm. Zur homogenen Ausleuchtung der Probe wird der Laser mittels gezielt eingesetzter Optik homogen aufgeweitet. Mittels eines Detektors wird das abgestrahlte Lumineszenzspektrum aufgenommen. Als Detektor wurde hier eine Si-CCD („charge-coupled-device“) Kamera verwendet. Mittels geeigneter Filter vor dem Kameraobjektiv wird sichergestellt, dass das gewünschte Lumineszenzspektrum und keine Reflexionen des Lasers gemessen werden. Gera-

de für die Anwendung der Photolumineszenz, besonders an as-cut Wafer, sind die Anforderungen an das Filtersystem besonders hoch [108]. In Abbildung 2-9 ist der Aufbau eines Lumineszenz-Messplatzes schematisch dargestellt. Für die Photolumineszenz an Wafern findet keine Kontaktierung statt.

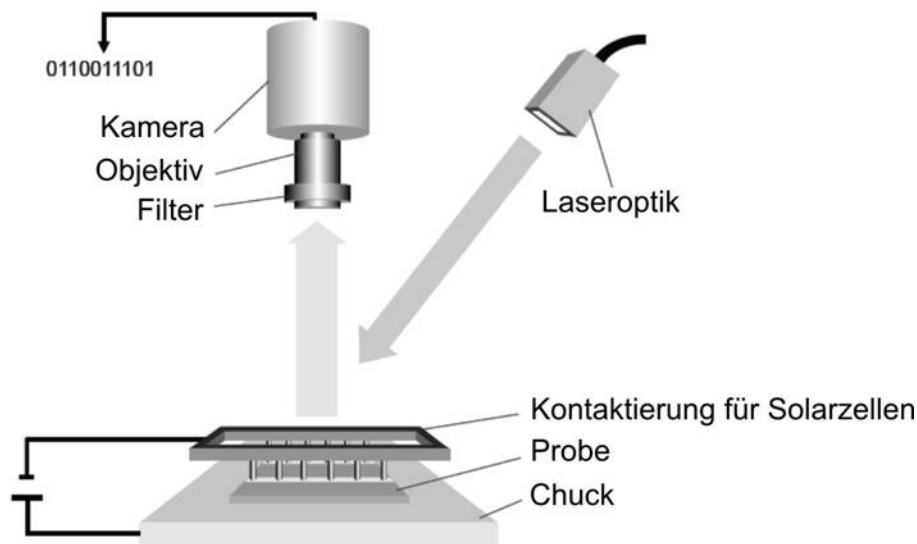


Abbildung 2-9: Schematische Darstellung eines Lumineszenz-Messplatzes (entnommen aus Referenz [108]).

Die gemessene Intensität des PL-Signals I_{PL} ist abhängig von der Nettodotierstoffkonzentration N_{netto} und der Überschussladungsträgerdichte Δn :

$$I_{PL} \sim (N_{netto} + \Delta n) \cdot \Delta n \quad (2-36)$$

In diesen Zusammenhang fließen ansonsten noch Faktoren, die die Optik des Messplatzes bzw. der Proben beinhalten, ein.

Für die Grenzwerte der Hoch- bzw. Niederinjektion vereinfacht sich dieser Zusammenhang zu folgenden Ausdrücken:

$$I_{PL} \sim \Delta n^2 \quad \text{Hochinjektion} \quad (2-37)$$

$$I_{PL} \sim N_{netto} \cdot \Delta n \quad \text{Niederinjektion} \quad (2-38)$$

Die Probeneigenschaften in Kombination mit der eingestellten Laserleistung bestimmen, ob eine Probe in Hoch- oder Niederinjektion gemessen wird. Die maximale Beleuchtungsstärke des Lasers des verwendeten Lumineszenz-Messplatzes ist 200 mW/cm^2 . Mit dieser Beleuchtungsstärke befinden sich z.B. as-cut Siliciumwafer aufgrund ihrer hohen Oberflächenrekombination trotzdem in Niederinjektion. Für gut passivierte Proben wird dagegen mit einer geringeren Beleuchtungsstärke gemessen.

2.8.4 Hall-Messung

Das Messprinzip basiert auf dem Hall-Effekt [47] und wird in Abschnitt 2.4.2.2 kurz beschrieben. Für die Hall-Messungen wurde das Hall Profiler System HL5900PC von BIORAD verwendet. Die Messung erfolgt an 10 mm x 10 mm großen Waferstücken, die mit Hilfe von Gallium-Indium an den vier Ecken mittels Punktkontakten kontaktiert werden (s. Abbildung 2-10). Die Proben werden mittels eines Probenhalters in das Messgerät eingebracht. Über eine Widerstandsmessung nach „van der Pauw“ [110] wird zunächst der Schichtwiderstand R_{sh} bestimmt. Anschließend wird die Probe automatisch ins Magnetfeld befördert und die Hallspannung über beide Probendiagonalen gemessen.



Abbildung 2-10: Foto von Hallproben aus der Untersuchung in Kapitel 4 nach der durchgeführten Messung.

Zur Beurteilung der Qualität einer Messung inklusive der Probenkontaktierung werden vor der eigentlichen Hall-Messung verschiedene Parameter bestimmt:

- Widerstand zwischen allen möglichen Kombinationen von je zwei Kontakten: Dieser sollte möglichst für alle Kombinationen der Kontaktpunkt vergleichbar sein.
- IV-Kurven gemessen über zwei benachbarte Kontakte: Für gute Kontakte sollten sich gerade Linien mit vergleichbaren Steigungen ergeben.
- Widerstand zwischen zwei benachbarten Kontakten: Aus den zwei Messungen, die denselben Kontakt enthalten, wird ein Symmetriefaktor bestimmt. Dieser muss für eine gute Messung möglichst bei 1 liegen.

In der Software des Hall-Messgerätes werden aus dem angelegten Strom I , der Magnetfeldstärke B , der eingegebenen Probendicke W und der mittleren gemessenen Hallspannung V_H der Hallkoeffizient R_H , die Ladungsträgerdichte N_H und die Hallmobilität μ_h basierend auf den Gleichungen (2-10), (2-11) und (2-12) berechnet.

In der Software des Hall-Messgerätes sind keinerlei Werte für den Hallfaktor hinterlegt, so dass die Umrechnung der Hallmobilität μ_H und der Ladungsträgerdichte N_H in die für die Leitfähigkeit relevanten Werte, wie in Abschnitt 2.4.2.2 beschrieben, manuell durchgeführt werden muss.

2.8.5 Fourier-Transform-Infrared (FTIR) Spektroskopie

Die FTIR-Spektroskopie wird normalerweise verwendet, um Verunreinigungen und bestimmte Komplexe im Material nachzuweisen. Der Nachweis findet über die elementspezifischen Absorptionslinien statt, die sich durch Anregung mit Licht aus dem mittleren Infrarot zeigen. Für die Funktionsweise der FTIR-Spektroskopie sei auf Referenzen [111-116] verwiesen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die FTIR-Spektroskopie zum einen zur Bestimmung der interstitiellen Sauerstoffkonzentration des untersuchten Cz-Silicium verwendet (s. Kapitel 3) und zum anderen zur Bestimmung der Nettodotierstoffkonzentration des kompensierten Siliciums (s. Abschnitt 4.3). Im Folgenden werden beide Methoden kurz vorgestellt.

Bestimmung der Sauerstoffkonzentration: Für die Bestimmung der Sauerstoffkonzentration werden vier Messungen benötigt: eine Leermessung zur Detektion des Untergrundsignals, eine Messung des Referenzspektrums einer sauerstofffreien Probe, eine Messung des Referenzspektrums einer Probe mit bekannter Sauerstoffkonzentration und die Messung der zu untersuchenden Probe. Anhand der Absorptionslinie von Sauerstoff bei der Wellenzahl 1108 cm^{-1} wird mittels des in der DIN Norm 50438-1 beschriebenen Verfahrens die Sauerstoffkonzentration bestimmt.

Bestimmung der Nettodotierstoffkonzentration: Im Wellenlängenbereich von $6\text{-}20 \text{ }\mu\text{m}$ lässt sich ein Anstieg des Absorptionsspektrums aufgrund der Freien-Ladungsträger-Absorption (*free carrier absorption* – FCA) beobachten. Aus diesem Anstieg kann mittels eines, in meiner Diplomarbeit [117] entwickelten Verfahrens, die Nettodotierstoffkonzentration bestimmt werden. Der Absorptionskoeffizient α_{FC} der freien Ladungsträgerabsorption lässt sich durch folgenden analytischen Ausdruck in Abhängigkeit der Nettodotierstoffkonzentration N_{netto} , der Wellenlänge λ , des Basiswiderstandes ρ , der Elementarladung q und einer Konstante c_{FCA} ausdrücken:

$$\alpha_{FC(N_{\text{netto}}, \lambda)} = c_{FCA} q \rho N_{\text{netto}} \lambda^2 \quad (2-39)$$

Die Konstante kann anhand von experimentell bestimmten Werten für den Absorptionskoeffizienten, wie z.B. aus Referenz [118], bestimmt werden und die restlichen Parameter, bis auf N_{netto} , sind bekannt bzw. messbar. Für die der Methode zu Grunde liegenden Gleichungen des Absorptions- und Transmissionsspektrums und die erforderlichen Anpassungen des gemessenen Absorptionsspektrums sei auf die Referenzen [41, 117] verwiesen, ebenso für die Fehlerabschätzung dieser Methode. Aufgrund dessen, dass die Methode die Freie-

Ladungsträger-Absorption des mittels FTIR gemessenen Spektrums verwendet, wird sie als FTIR-FCA Methode bezeichnet.

3 Vorstellung der verwendeten Materialien

In diesem Kapitel werden die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Siliciumkristalle vorgestellt, die aus speziellem Feedstock hergestellt wurden. Zum einen wird angegeben aus welchem Feedstock die einzelnen Kristalle hergestellt wurden und zum anderen werden die im späteren Verlauf der Arbeit in verschiedenen Kapiteln benötigten Werte für den Basiswiderstand und die Sauerstoffkonzentration über den jeweiligen Kristall angegeben.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Wafer aus speziell hergestellten Kristallen untersucht. Je nach Kristall standen unterschiedlich viele Wafer und Daten zur Verfügung. Die Basiseigenschaften dieser verschiedenen Kristalle, wie z.B. der verwendete Feedstock und die interstitielle Sauerstoffkonzentration $[O_i]$, werden im Folgenden vorgestellt. Eine Übersicht über alle verwendeten Materialien ist in Tabelle 3-1 zu finden.

Tabelle 3-1: Übersicht über die speziell hergestellten Kristalle, die innerhalb dieser Arbeit verwendet wurden.

Name	Feedstock Reinigungs- route	Primärer Dotiertyp	kompensiert (ja/nein)	Basiswider- stand [Ωcm]	$[O_i]$ [cm^{-3}]	Hersteller
P1	50% UMG / 50% Siemens	P	Ja	> 2,5	$5\text{-}8 \times 10^{17}$	A
P2	Siemens	P	Nein	2,0-2,5	unbekannt	A
N1	50% UMG / 50% Siemens	N	Ja	< 7	$5\text{-}8 \times 10^{17}$	A
P3	20% FBR / 80% Siemens	P	Nein	1,5-3	unbekannt	B
P4	Siemens	P	Nein	1,5-3	unbekannt	B
P5	Siemens	P	Ja	> 1,5	$4\text{-}10 \times 10^{17}$	C
N2	Siemens	N	Ja	> 0,3	$4\text{-}10 \times 10^{17}$	C

3.1 Basisparameter des UMG-Siliciums von Hersteller A

Die beiden Siliciumkristalle P1 und N1 des Herstellers A wurden jeweils aus einer Mischung aus alternativ gereinigtem Feedstock (UMG) und Siemensfeedstock hergestellt, wobei das Mischungsverhältnis des Feedstocks 1:1 war. Für den Kristall P1 wurden keine zusätzlichen

Dotierstoffe zum Feedstock hinzugefügt, sondern nur die Dotieratome verwendet, die im UMG-Feedstock enthalten waren. Bei der Herstellung des N1 wurden zusätzliche Phosphoratome zur Schmelze hinzugefügt, so dass der Kristall letztendlich zum größten Teil n-dotiert ist.

Basiswiderstand:

Zur Bestimmung des Basiswiderstandsverlaufes über die gesamte Länge der beiden Kristalle P1 und N1 mit UMG-Feedstock wurden alle Wafer im as-cut Zustand mit Hilfe eines Inline-Schichtwiderstandsmessgeräts (siehe Abschnitt 2.8.2.2) vermessen. Anschließend wurden in regelmäßigen Abständen Wafer entnommen. Diese wurden zum Austreiben der thermischen Donatoren erhitzt und anschließend erneut vermessen. Die Ergebnisse beider Messreihen sind für beide Kristalle in Abbildung 3-1 dargestellt. Deutlich zu sehen sind in beiden Kristallen die Umschlagspunkte in der Dotierung, die mit einer blauen gestrichelten Linie markiert sind. Diese entsprechen aufgrund des Zusammenhanges in Gleichung (2-18) den Maxima in der Widerstandskurve, da am Umschlagspunkt die Kompensation maximal und somit die Nettodotierstoffkonzentration minimal ist. Dadurch steigt der Basiswiderstand in Kristall P1 vom Kristallanfang (Seed) zum Kristallende (Tail) an, während in Kristall N1 der Basiswiderstand mit zunehmender Kristalllänge geringer wird.

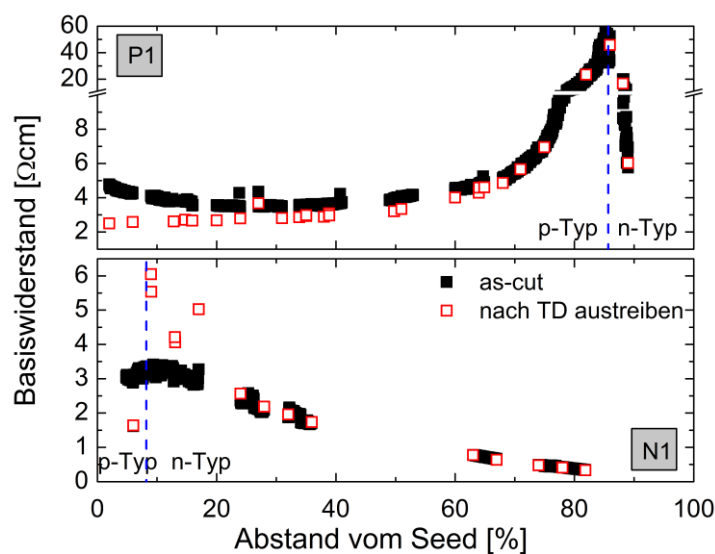


Abbildung 3-1: Basiswiderstandsverlauf über die gesamte Kristalllänge² der UMG-Kristalle P1 (oben) und N1 (unten) gemessen an allen as-cut Wafern (schwarze Punkte) und an ausgewählten Proben nach Austreiben der thermischen Donatoren (TD) (rote Punkte). Die gestrichelte blaue Linie gibt jeweils die Position des Dotierstoffumschlags von p-Typ auf n-Typ an.

² Für den besseren Vergleich unterschiedlich langer Kristalle ist die Kristalllänge in diesen Darstellungen in normierter Form angegeben.

Sauerstoffkonzentration:

Aus den Seitenbrettern der Kristalle wurden 10 (N1) bzw. 12 (P1) ca. 2 mm dicke Proben für FTIR-Messungen herausgeschnitten. Mit Hilfe dieser Messungen wurde die interstitielle Sauerstoffkonzentration O_i der Kristalle bestimmt. Wie erwartet sinkt dieser Wert vom Kristallanfang zum Kristallende hin ab (siehe Abbildung 3-2). Im Seedbereich beider Kristalle ist jedoch ein leichter Anstieg zu beobachten. Dafür verantwortlich ist vermutlich die Bildung von Sauerstoffverbindungen, wodurch die Konzentration an interstitiellem Sauerstoff reduziert wird. Sauerstoff geht im Temperaturbereich von 300 °C bis 950 °C, die der Kristall während der Herstellung durchläuft, je nach vorliegenden Bedingungen verschiedene Verbindungen ein. Details zu diesen Komplexen sind in Abschnitt 2.6.2 und Abschnitt 2.6.3 beschrieben bzw. es sei auf die dort angegebene Literatur verwiesen.

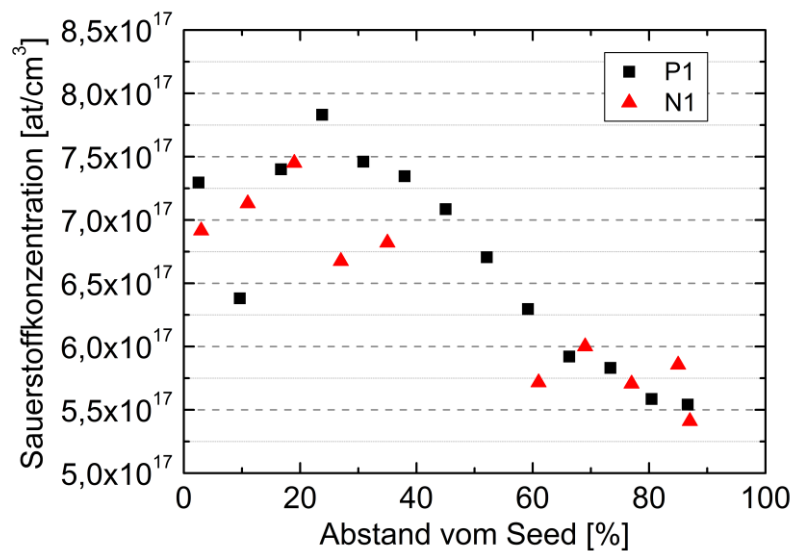


Abbildung 3-2: Verlauf der Sauerstoffkonzentration über die gesamte Kristalllänge der UMG-Kristalle P1 (schwarz) und N1 (rot) gemessen an 2 mm dicken Probenstücken aus den Seitenbrettern der Kristalle.

3.2 Basisparameter des Siliciums von Hersteller B

Zwei identisch hergestellte Kristalle wurden von Hersteller B zur Verfügung gestellt, wobei der Kristall P3 zu 20 % aus FBR gereinigtem Feedstock und zu 80 % aus Feedstock, erzeugt mit dem Siemens-Prozess, besteht, während der Kristall P4 vollständig aus Siemens gereinigtem Feedstock besteht. Die zugegebene Menge an Boratomen als Dotierstoff war für beide Kristalle gleich. Dies spiegelt sich im Verlauf der Basiswiderstände beider Kristalle wieder, die nach dem Austreiben der thermischen Donatoren für jede Position vergleichbar sind (siehe offene Symbole in Abbildung 3-3). Wie für einen nur bordotierten Siliciumkristall erwartet, wird der Basiswiderstand vom Seed zum Tail geringer durch die zunehmende Anzahl eingebauter Dotierstoffatome. Bis zu einer Kristalllänge von 70 % wurden in beiden Kristallen

thermische Donatoren gefunden, wobei die beobachtete Widerstandsreduktion im Kristall P3 mit FBR-Feedstock größer ist als im Siemenskristall P4. Werte für die interstitielle Sauerstoffkonzentration konnten an dem Material nicht gemessen werden. Unter der Voraussetzung, dass die Kristallziehparameter bei beiden Kristallen wirklich gleich waren, ist somit zu vermuten, dass der Kristall P3 mehr Sauerstoff als der Kristall P4 enthält und somit mehr Sauerstoffcluster gebildet wurden, die als thermische Donatoren fungieren. Die Vermutung, dass ein Unterschied in der Sauerstoffkonzentration besteht, konnte bei der Bor-Sauerstoff-Komplex-Analyse des Materials bestätigt werden (siehe Abschnitt 8.2).

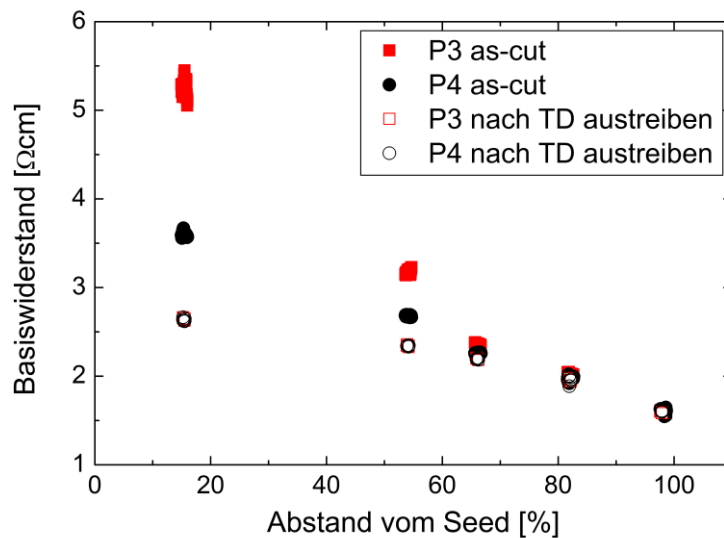


Abbildung 3-3: Basiswiderstandsverlauf über die gesamte Kristalllänge der Kristalle P3 (FBR – rote Quadrate) und P4 (schwarze Dreiecke) gemessen an as-cut Wafern (geschlossene Symbole), die an fünf verschiedenen Kristallpositionen entnommen wurden und an ausgewählten Proben nach Austreiben der thermischen Donatoren (TD) (offene Symbole).

3.3 Basisparameter des gezielt kompensierten Siliciums von Hersteller C

Beide Kristalle von Hersteller C wurden aus standardmäßig mit dem Siemens-Prozess gereinigtem Feedstock hergestellt, allerdings wurden vor der Kristallisation sowohl Bor als auch Phosphor zur Schmelze hinzugegeben. Auf diese Art wurde gezielt eine Dotierstoffkompensation der Kristalle vorgenommen, so dass der reine Kompensationseinfluss ohne Überlagerung mit einer erhöhten Verunreinigungskonzentration wie in UMG-Silicium untersucht werden kann. Während für den Kristall P5 die zugegebenen Dotierstoffmengen so ausgelegt waren, dass der Dotierstoffumschlag am Ende der Kristallisation erfolgte und somit der Kristall hauptsächlich p-dotiert ist, wurde für Kristall N2 die zugegebene Phosphormenge erhöht, so dass der Umschlagspunkt am Beginn des Kristalls ist und dieser dadurch größtenteils n-dotiert ist.

Basiswiderstand:

Anhand der as-cut Basiswiderstandsverläufe in Abbildung 3-4 sind die angesprochenen Umschlagspunkte am Kristallende bzw. Kristallanfang durch die hohen Basiswiderstandswerte an diesen Positionen eindeutig zu identifizieren. Anhand des Ausschnittes in Abbildung 3-4 ist zu erkennen, dass der Basiswiderstand im as-cut Zustand für den Kristall P5 zuerst aufgrund thermischer Donatoren leicht von 2,1 Ωcm auf 1,6 Ωcm (ca. 20 % Abstand vom Seed) absinkt, um dann bis zum Beginn des Umschlagspunktes bei ungefähr 90 % Abstand vom Seed auf 6,9 Ωcm anzusteigen. Für den Kristall N2 dagegen fällt der Basiswiderstand nach dem Umschlagspunkt bei ca. 35 % Abstand vom Seed von 3,9 Ωcm auf 0,3 Ωcm ab.

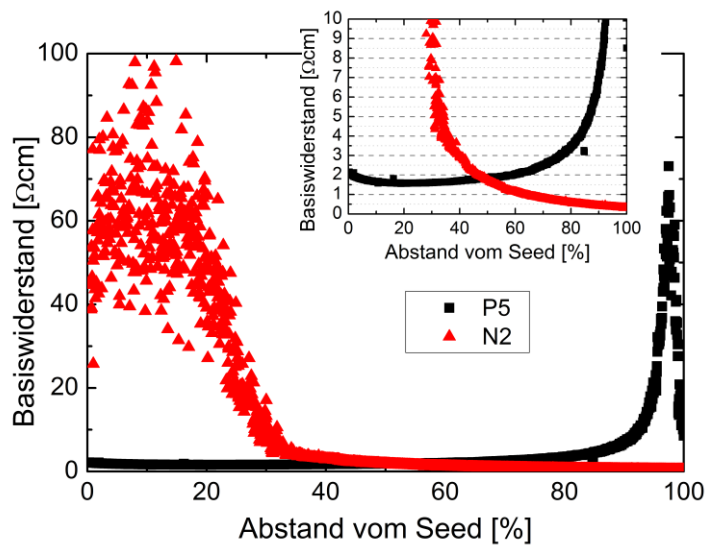


Abbildung 3-4: Basiswiderstandsverlauf über die gesamte Kristalllänge der gezielt kompensierten Kristalle P5 (schwarz) und N2 (rot) gemessen an allen as-cut Wafern. Der Ausschnitt zeigt eine Vergrößerung des Bereiches kleiner Basiswiderstände bis 10 Ωcm .

Sauerstoffkonzentration:

Für die Bestimmung der Sauerstoffkonzentration wurden mit Hilfe von FTIR-Messungen anhand von ca. 2 mm dicken Proben die interstitielle Sauerstoffkonzentration der Kristalle bestimmt. Für den Kristall P5 ist nur ein leichter Abfall in der Sauerstoffkonzentration zu beobachten, da die Werte zwischen $7,4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ und $5,4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ schwanken. Der Abfall der Sauerstoffkonzentration vom Seed ($1,0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) zu Tail ($4,4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) ist für den Kristall N2 wesentlich stärker ausgeprägt und entspricht eher dem erwarteten Verlauf.

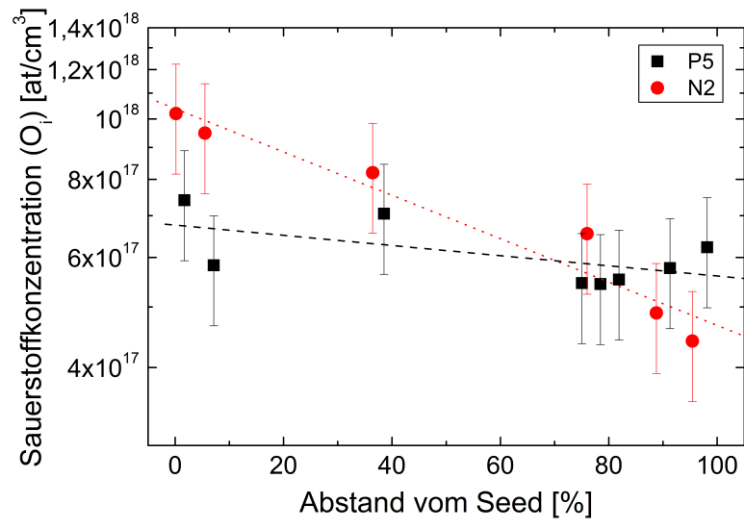


Abbildung 3-5: Verlauf der Sauerstoffkonzentration über die gesamte Kristalllänge der gezielt kompensierten Kristalle P5 (schwarz) und N2 (rot) gemessen an 2 mm dicken Probenstücken aus den Seitenbrettern der Kristalle.

Diese verschiedenen Materialien sind sehr gut geeignet, um verschiedene Herstellungsrouten für Siliciumfeedstock miteinander zu vergleichen, da es zu jedem Kristall aus alternativem Feedstock einen identisch hergestellten Kristall aus siemensgereinigtem Feedstock gibt. Außerdem bietet die Tatsache, dass komplette Kristalle zur Untersuchung zur Verfügung stehen, die Möglichkeit verschiedene Materialdefekte wie z.B. die Bildung von Sauerstoffpräzipitaten unter Hochtemperaturschritten in Abhängigkeit der Kristallposition zu untersuchen.

4 Materialparameter in kompensiertem n- und p-Typ Silicium: Methoden zur Bestimmung und konsistenten Modellierung

In diesem Kapitel wird anhand der Kristalle P1, N1 und N2 gezeigt, welches Vorgehen nötig ist, um eine konsistente Beschreibung von kompensierten Siliciumkristallen von der Dotierstoffkonzentration über die Mobilität bis hin zum Basiswiderstand zu erhalten. Im ersten Abschnitt dieses Kapitels wird demonstriert welchen Einfluss laterale Dotierstoffschwankungen auf die Messung des Basiswiderstandes eines Wafers haben können. Im Anschluss daran werden verschiedene Verfahren und Methoden verglichen mit denen die einzelnen Materialparameter bestimmt werden können, wobei für jeden Materialparameter ein separater Abschnitt verwendet wurde. Für die Bestimmung der Materialparameter wurden hierbei nicht nur direkte Messmethoden sondern auch indirekte Bestimmungsmethoden wie Modelle verwendet. Eine Übersicht über diese Methoden ist in Abschnitt 2.4.4 zu finden. Ziel dieser Untersuchung ist es herauszufinden welche Messungen zwingend erforderlich sind, um alle Materialparameter eines Kristalles unter Verwendung von Modellen zu beschreiben, so dass mit möglichst geringem Einsatz der gesamte Kristall modelliert werden kann.

4.1 Einfluss lateraler Dotierstoffschwankungen in kompensiertem Silicium auf die Messung des Basiswiderstandes

Wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, ist die Kristallisationsfront bei der Czochralski-Kristallisation nicht gerade, sondern in Abhängigkeit von der Dreh- und Ziehgeschwindigkeit gekrümmt. Dies führt aufgrund der Segregation zu lateralen Dotierstoffschwankungen über einen Wafer, da unterschiedliche Bereiche des Wafers zu unterschiedlichen Zeitpunkten erstarren. Für unkompensiertes Silicium ändert sich die Dotierstoffkonzentration entlang der Wachstumsrichtung sehr langsam, so dass die lateralen Dotierstoffschwankungen über einen einzelnen Wafer vernachlässigt werden können. In kompensiertem Silicium dagegen sind diese Änderungen je nach Kristallposition bzw. Kompensationsgrad C_R , der sich wie in Gleichung (2-6) angegeben berechnet, nicht vernachlässigbar.

Im Bereich des Dotierungsumschlags, wo der Basiswiderstand erst stark ansteigt und dann stark abfällt (s. Abbildung 3-1), hat der Kompensationsgrad innerhalb eines Kristalls sein Maximum. Aufgrund dessen, dass die Akzeptorkonzentration N_A und die Donatorkonzentration N_D im Bereich des Dotierungsumschlages vergleichbar sind, ist die Nettodotierstoffkonzent-

ration N_{netto} in diesem Bereich minimal. Kleine Unterschiede in N_A und N_D haben daher einen starken Einfluss auf N_{netto} und somit auf den Basiswiderstand ρ . Durch die gekrümmte Phasenfront kommt es im Umschlagsbereich daher zu starken lateralen Schwankungen und es kann nicht länger von einem homogenen Wafer gesprochen werden. Dieser Umstand wird in der folgenden Abbildung verdeutlicht, die je zwei Wafer des Kristalls P1 und N1 zeigt, wobei je ein Wafer aus dem Seed- und dem Tailbereich untersucht wurde.

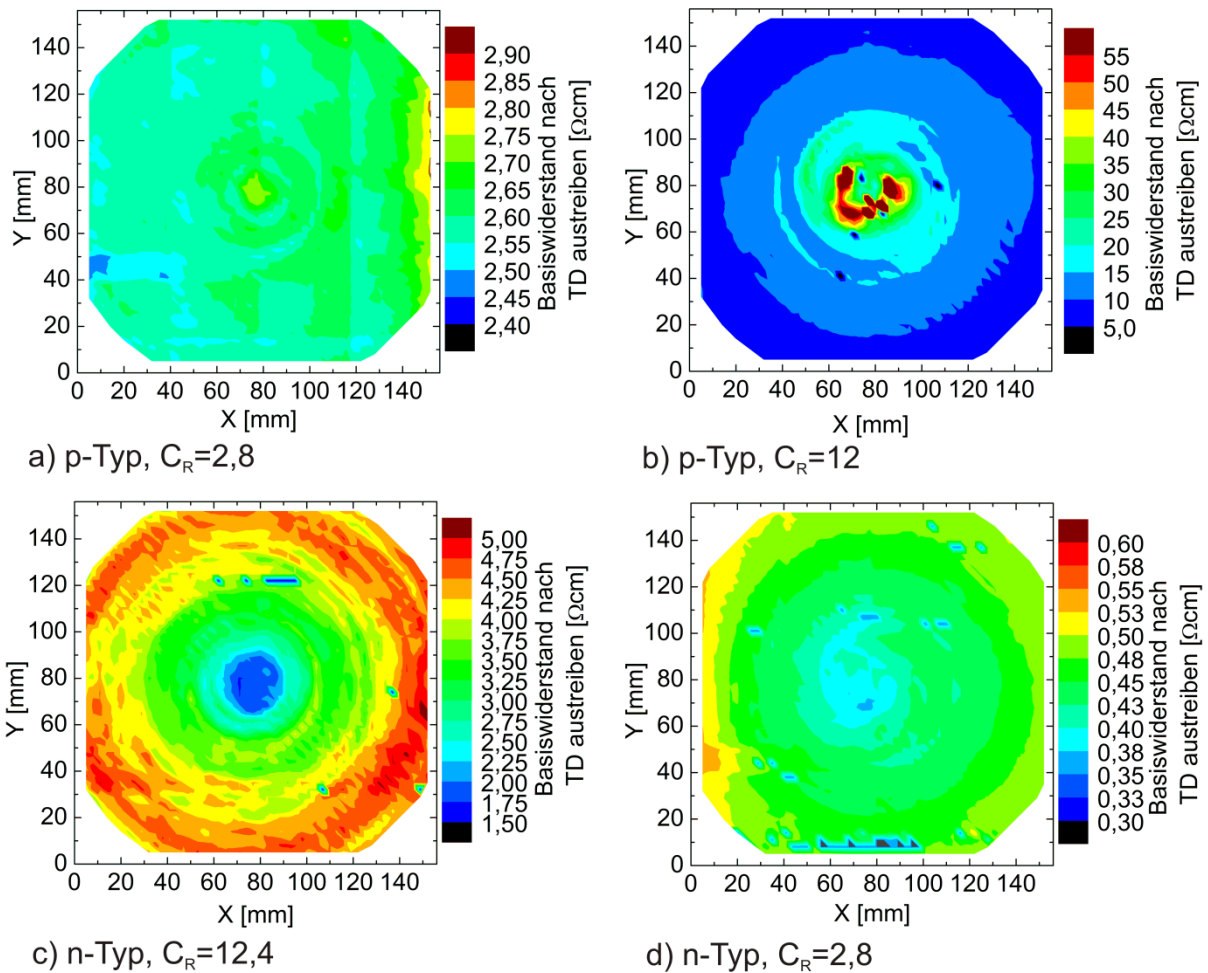


Abbildung 4-1: Hochaufgelöste Topographien des Basiswiderstandes nach Austreiben von thermischen Donatoren mittels 4-Spitzen-Messung aufgenommen an je einem Wafer des Kristalls P1 mit a) 10 % Abstand vom Seed und b) 80 % Abstand vom Seed und je einem Wafer des Kristalls N1 mit c) 17 % Abstand vom Seed und d) 77 % Abstand vom Seed.

Während sich für den Wafer vom Seed des Kristalls P1 mit $C_R = 2,8$ aus Abbildung 4-1a ein homogenes Widerstandsbild³ ergibt, weist der Wafer vom Tail mit $C_R = 12$ in Abbildung 4-1b eine sehr inhomogene Widerstandsverteilung auf. Obwohl dieser Wafer mit einem Abstand von 80 % vom Seed aus dem Kristallbereich kurz vor dem eigentlichen starken Widerstandsanstieg aufgrund des Dotierumschlags stammt, sind bereits hier starke laterale Dotierstoff-

³ Der leicht erhöhte Basiswiderstand an der rechten Seite ist ein Artefakt aufgrund von Messunsicherheiten bei der Dickenbestimmung.

schwankungen zu beobachten. Der Widerstand steigt von außen nach innen im Wafer an, was darauf hindeutet, dass die Phasenfront während der Kristallisation konkav gekrümmt war und die Wafermitte zuletzt erstarrte. Für den n-Typ Kristall N1 ergibt sich ein anderes Bild. Da in diesem Kristall der Umschlagspunkt im Seedbereich zu finden ist, ist der Wafer aus dem Seed mit $C_R = 12,4$ in Abbildung 4-1c inhomogen, während der Wafer vom Kristallende mit $C_R = 2,8$ in Abbildung 4-1d homogen ist. Da der Wafer aus Abbildung 4-1c einen Abstand von 17 % vom Seed hat, stammt er aus dem abfallenden Ast der Widerstandskurve. Die Änderung des Basiswiderstandes, der über den Wafer von außen nach innen geringer wird, deutet auf eine konkav gebogene Phasenfront hin.

Die lateralen Dotierstoffschwankungen in stark kompensierten Wafers müssen sowohl bei der Messung als auch bei der Angabe des Basiswiderstandes berücksichtigt werden, während dies für Wafer mit geringen lateralen Schwankungen unnötig ist. Für die homogenen Proben kann ohne weiteres der Mittelwert und die Standardabweichung angegeben werden. Für die homogene Probe des Kristalls P1 wäre der Basiswiderstand somit anzugeben mit $2,60 \pm 0,05 \Omega\text{cm}$, was einer Abweichung von 2 % relativ über den Wafer entspricht. Für die inhomogene Probe desselben Kristalls ergibt sich dagegen ein Wert von $12,8 \pm 7,2 \Omega\text{cm}$ für den Basiswiderstand und somit eine laterale Schwankung von mehr als 50 %. Diese starken Schwankungen führen nun zu zwei Problemen im Bereich der Basiswiderstandsbestimmung:

1. Die Angabe des Mittelwertes ist nicht wirklich aussagekräftig für den Wafer, daher sollte der Widerstand orts aufgelöst angegeben werden.
2. Aufgrund der internen Triggerung am induktiven Schichtwiderstandsmessgerät (siehe Abschnitt 2.8.2.2) werden derart inhomogene Wafer nicht vollständig gemessen, da die Messung abbricht.

Zur Untersuchung des Einflusses der internen Triggerung auf das Ergebnis einer induktiven Basiswiderstandsmessung eines stark kompensierten Wafers wurden aus den Messungen des Abschnitts 3.1 zwei aufeinanderfolgende Messungen mit einer Bandgeschwindigkeit von 300 mm/s genauer betrachtet. Verwendet wurde ein Wafer mit einem Abstand von 86 % vom Seed aus dem Kristall P1, der aufgrund seiner Position mehr laterale Schwankungen aufweist als der Wafer aus Abbildung 4-1b. Bei der ersten Messung wurden pro Spur sieben Messpunkte aufgenommen, aus denen ein mittlerer Basiswiderstand von $42 \pm 22 \Omega\text{cm}$ berechnet wurde. Bei der zweiten Messung wurden dagegen nur fünf Messpunkte pro Spur gemessen, was zu einem mittleren Basiswiderstand von $47 \pm 28 \Omega\text{cm}$ führte. Da homogene Wafer dieses Formates bei dieser Bandgeschwindigkeit 23 bzw. 24 Messpunkte pro Spur aufweisen, wird deutlich, dass jeweils nur ein Ausschnitt des kompensierten Wafers gemessen wurde. Aufgrund der automatischen Triggerung ist aktuell nicht bekannt, welcher Be-

reich eines Wafers gemessen wurde, wenn nur ein Bruchteil der Messpunkte vorhanden ist. Dieses Problem kann mit Hilfe einer externen Triggerung⁴ behoben werden, die z.B. mittels Lichtschranken dafür sorgt, dass immer der vollständige Wafer gemessen wird. Aus diesem Grund muss aktuell bei der Messung von kompensiertem Silicium darauf geachtet werden, dass das Messgerät die normale Anzahl an Messpunkten für das jeweilige Waferformat unter der eingestellten Bandgeschwindigkeit liefert, um sicherzustellen, dass der Wafer vollständig gemessen wurde. Aus der Angabe der Standardabweichung des Basiswiderstandes über einen Wafer können stark inhomogene Wafer identifiziert werden. Außer in Kapitel 3, in welchem für die vollständige Abbildung der Kristalle auch unvollständige Messungen verwendet wurden, werden innerhalb dieser Arbeit nur komplette Messungen verwendet, wenn auf eine Unvollständigkeit nicht explizit hingewiesen wird.

4.2 Vergleich der Dotierstoffkonzentrationsbestimmung am Feedstock und am fertigen Cz-Kristall

In unkompensiertem Silicium kann die Akzeptorkonzentration N_A bzw. die Donatorkonzentration N_D mittels eines Mobilitätsmodells, wie z.B. dem Modell von Caughey und Thomas [33], aus dem gemessenen Basiswiderstand iterativ berechnet werden, so dass der komplette in Abschnitt 2.4 beschriebene Satz an Materialparametern zur Verfügung steht. Für kompensiertes Silicium ist dies nicht möglich. Der Basiswiderstand hängt zwar ebenfalls von der Nettodotierstoffkonzentration N_{netto} ab, aber für die Bestimmung der Mobilität mittels eines Modells für kompensiertes Silicium wird neben N_{netto} auch die Konzentration der Streuzentren N_A und N_D benötigt. Ein weiteres Problem stellt die Auswahl eines geeigneten Mobilitätsmodells für kompensiertes Silicium dar. Dieser Aspekt wird im Abschnitt 4.4 näher beleuchtet. Für einen einzelnen kompensierten Wafer bedeutet dies, dass es nicht möglich ist aus einer Messung des Basiswiderstandes die Dotierstoffkonzentration zu bestimmen.

Zwei weitere Methoden zur Bestimmung der Dotierstoffkonzentration am Wafer gibt es (s. Abschnitt 2.4.4): Über die Scheil-Gleichung unter Verwendung der Ausgangskonzentration im Feedstock oder über direkte Messverfahren wie ICP-MS. Die Ergebnisse beider Methoden werden im Folgenden verglichen.

Die Ausgangskonzentration C_{0B} und C_{0P} der Dotierstoffe Bor und Phosphor im Feedstock der Kristalle P1 und N1 wurde vom Kristallhersteller mittels ICP-MS bestimmt und zur Verfügung gestellt. Unter Verwendung der Scheil-Gleichung aus Gleichung (2-4) und den Segregationskoeffizienten aus Tabelle 2-1 wurde basierend auf diesen Ausgangskonzentrationen der Ver-

⁴ Aufgrund dieser Ergebnisse ist angedacht eine externe Triggerung an der bestehenden Anlage zu implementieren, wobei noch geklärt werden muss wie die Messwerte stark schwankender Wafer interpretiert werden müssen.

lauf der Bor- und Phosphorkonzentration über die beiden Kristalle berechnet. Da das Messverfahren für ICP-MS Messungen ein zerstörendes ist, kann das untersuchte Material später nicht mehr verwendet werden, so dass immer nur an einer Stichprobe des Feedstocks Messungen durchgeführt werden. Aufgrund des Herstellungsverfahrens von UMG-Feedstock, dessen letzter Prozessschritt eine gerichtete Erstarrung ist, sind einzelne Stücke des Feedstocks aber nicht repräsentativ für den ganzen eingesetzten Feedstock. Daher beschreiben Simulationen basierend auf den am Feedstock bestimmten Ausgangskonzentrationen und der Scheil-Gleichung den fertigen Kristall häufig nur unzureichend.

Die direkte Messung der Dotierstoffkonzentrationen mittels ICP-MS wurde zusätzlich an je vier Wafern von verschiedenen Positionen der Kristalle P1 und N1 durchgeführt. Für jeden Wafer wurden drei ICP-MS Messungen durchgeführt. Aus den drei Ergebnissen pro Wafer wurden jeweils der Mittelwert und die Standardabweichung bestimmt.

Der Vergleich der mittels ICP-MS direkt am Wafer gemessenen Dotierstoffkonzentrationen mit den aus den am Feedstock bestimmten Ausgangskonzentrationen mittels Scheil-Gleichung berechneten Dotierstoffverläufen ist in Abbildung 4-2a für den Kristall P1 und in Abbildung 4-2b für den Kristall N1 dargestellt.

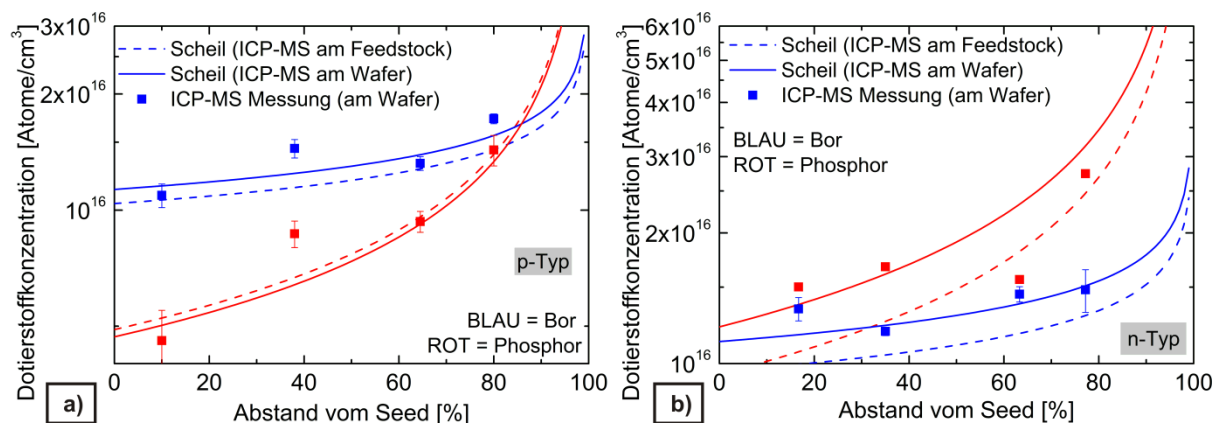


Abbildung 4-2: Mit ICP-MS gemessene Bor- und Phosphorkonzentrationen von je vier Wafern des Kristalls P1 (a) und N1 (b) verglichen mit Scheil-Simulationen basierend auf Ausgangskonzentrationen der Dotierstoffe im Feedstock, die mit ICP-MS direkt am Feedstock gemessen wurden (gestrichelte Linien) und die aus den Messungen an den Wafern berechnet wurden (durchgezogene Linien).

Die an Wafern im Kristall P1 gemessenen Werte der Bor- und Phosphorkonzentration steigen, wie aufgrund der Segregation erwartet, kontinuierlich vom Seed zum Tail an. Allerdings weicht der zweite Messpunkt vom restlichen Trend ab. Diese Probe mit einem Abstand von 38% vom Seed enthält sowohl mehr Bor als auch mehr Phosphor als aufgrund ihrer Kristallposition erwartet. Wie in Abschnitt 4.1 gezeigt wurde, können laterale Inhomogenitäten auf einem Wafer das Ergebnis der Messungen beeinflussen. Das Widerstandsmap dieses Wafers, bevor er für die verschiedenen Messungen präpariert wurde, ist in Abbildung 4-3 dargestellt. In dem Widerstandsmap zeigt sich, wie nach Abbildung 4-1 erwartet, eine ringförmige Struk-

tur. Zusätzlich ist zu erkennen, dass der Punkt mit dem höchsten Basiswiderstandswert nicht in der Wafermitte liegt, sondern leicht versetzt auf der linken Waferhälfte. Diese linke Waferhälfte wurde für die ICP-MS Messungen verwendet. Aufgrund des bekannten Widerstandsverlaufes des Kristalls (s. Abbildung 3-1) ist der höhere Basiswiderstand ein Indiz dafür, dass dieser Bereich später kristallisiert ist als der Rest des Wafers und somit auch eine höhere Konzentration an Dotierstoffen enthält. Obwohl die Ursache für diese ungleichmäßige Kristallisation unbekannt ist, kann es die Ursache für die zu hohen Werte in der Dotierstoffkonzentration sein. Für die weitere Analyse der Dotierstoffe wurden die Messwerte dieses Wafers daher nicht verwendet.

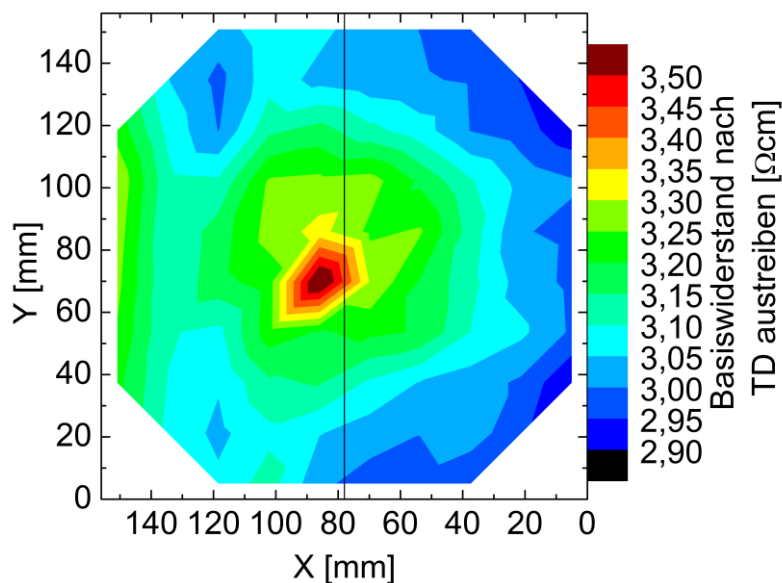


Abbildung 4-3: Widerstandsmap des Wafers bei 38 % Abstand vom Seed des Kristalls P1 nach Austreiben der thermischen Donatoren (TD) und vor der Präparation der verschiedenen Waferbereiche für die Messungen in diesem Kapitel aufgenommen mittels 4-Spitzen-Messung.

Für den Kristall N1 ergibt sich ein ähnliches Bild, welches allerdings durch Messprobleme überlagert ist. Über den ganzen Kristall ist von den drei ICP-MS Messungen zur Bestimmung der Phosphorkonzentration, die pro Wafer gemacht wurde, jeweils nur eine erfolgreich gewesen und hat einen Wert wesentlich oberhalb der Nachweisgrenze ergeben. Die Ursache für diese Messproblematik konnte nicht ermittelt werden, da die Messungen extern durchgeführt wurden. Für die Phosphorkonzentration war somit keine Mittelwertbildung möglich. Da die gemessene Phosphorkonzentration der dritten Probe in diesem Kristall deutlich unterhalb der Erwartung liegt, ist zu vermuten, dass auch diese Messung von dem Messproblem betroffen ist. Aus diesem Grund wurde dieser Messwert für die nachfolgende Analyse nicht verwendet. Für die Borkonzentration dagegen wurden jeweils drei ordentliche Messwerte pro Probe geliefert. Allerdings scheint der Mittelwert der ersten Messung zu hoch zu sein. Dies kann dadurch erklärt werden, dass dieser Wafer aus dem Umschlagspunkt stammt und somit starken lateralen Schwankungen unterliegt. Aus diesem Grund wurde dieser

Messwert ebenfalls in der späteren Analyse nicht verwendet. Eigentlich hätte aus diesem Grund der Wert der Phosphorkonzentration ebenfalls ignoriert werden müssen. Damit aber nicht nur zwei Werte für die Bestimmung der Ausgangskonzentration für Phosphor in der Schmelze verwendet werden, wurde die im Vergleich zur Abweichung des dritten Messpunktes kleine Abweichung des ersten Messpunktes trotzdem akzeptiert.

Für jeden Messwert der ICP-MS Messung am Wafer wurde mit Hilfe der bekannten Position im Kristall und unter Verwendung der Scheil-Gleichung die Ausgangskonzentration C_{0B} bzw. C_{0P} in der Schmelze bestimmt. Aus den derartig bestimmten Ausgangskonzentrationen wurde für jeden Kristall und jeden Dotierstoff der Mittelwert bestimmt und als Basis für eine erneute Scheil-Simulation verwendet (durchgezogene Linien in Abbildung 4-2). Die bestimmten Mittelwerte der Ausgangskonzentrationen sind in Tabelle 4-1 angegeben.

Tabelle 4-1: Ausgangskonzentrationen C_{0B} bzw. C_{0P} im Feedstock vor Beginn der Kristallisation bestimmt durch ICP-MS Messungen direkt an Stücken des Feedstocks bzw. durch Rückrechnung aus Bor- bzw. Phosphorkonzentrationen, die mittels ICP-MS direkt an Wafern des fertigen Kristalls gemessen wurden.

Kristall	Zeitpunkt der ICP-MS Messung	Ausgangskonzentration Bor C_{0B} [at/cm ³]	Ausgangskonzentration Phosphor C_{0P} [at/cm ³]
P1	vor der Kristallisation	$1,3 \times 10^{16}$	$1,4 \times 10^{16}$
P1	nach der Kristallisation	$1,41 \times 10^{16}$	$1,34 \times 10^{16}$
N1	vor der Kristallisation	$1,2 \times 10^{16}$	$2,7 \times 10^{16}$
N1	nach der Kristallisation	$1,40 \times 10^{16}$	$3,47 \times 10^{16}$

Für den Kristall P1 liegen die Scheil-Simulationen basierend auf der ICP-MS Messung an den Wafern sehr nah an den Scheil-Simulationen basierend auf den Messungen an Stücken des Feedstocks. Daher kann davon ausgegangen werden, dass in diesem Fall sehr repräsentative Stücke des Feedstocks für die Messungen verwendet wurden. Dagegen unterscheiden sich die Scheil-Simulationen basierend auf der Messung am Feedstock bzw. am Wafer für den Kristall N1 deutlich. Sowohl für Bor als auch für Phosphor wurden direkt am Wafer höhere Konzentrationen gemessen als vorhergesagt. Die hier für die Messungen verwendeten Feedstockstücke waren somit nicht repräsentativ für den ganzen verwendeten Feedstock. Dass eigentlich für beide Kristalle der gleiche Feedstock verwendet wurde und nur für den Kristall N1 zusätzliche Phosphoratome zur Schmelze hinzugefügt wurden, zeigt sich durch den Vergleich der nach der Kristallisation bestimmten Ausgangskonzentrationen für Bor. Aus den Ergebnissen wird deutlich, dass eine reine Messung am Feedstock zwar eine grobe Vorhersage für die Dotierstoffverteilung im Kristall liefert, so dass zum einen entschieden werden

kann ob eine Nachdotierung nötig ist, und zum anderen bestimmt werden kann für welche Solarzellenkonzepte das Material geeignet ist. Eine exakte Beschreibung der Dotierstoffkonzentrationen im fertigen Kristall erfordert aber zusätzliche Messungen am fertigen Kristall.

4.3 Vergleich verschiedener Möglichkeiten zur Bestimmung der Nettodotierstoffkonzentration

Da in kompensiertem Silicium außerhalb des direkten Umschlagbereiches der Basiswiderstand direkt von der Nettodotierstoffkonzentration N_{netto} mitbestimmt wird, ist es von äußerster Wichtigkeit diesen Materialparameter genau zu bestimmen. Für die Bestimmung von N_{netto} eines einzelnen Wafers gibt es verschiedene Messverfahren. Außerdem ist es möglich N_{netto} für einzelne Kristallpositionen zu bestimmen, wenn der Verlauf der Dotierstoffkonzentrationen, wie in Abschnitt 4.2 bestimmt, über den Kristall bekannt ist. Ein Vergleich der direkten Messungen mit der Berechnung aus den Dotierstoffkonzentrationen wird in Abschnitt 4.3.1 durchgeführt. Zusätzlich ist es möglich den Verlauf der Nettodotierstoffkonzentration über einen Kristall anhand von Messungen an verschiedenen Kristallpositionen zu parametrisieren. Die verschiedenen Möglichkeiten werden in Abschnitt 4.3.2 untersucht.

4.3.1 Messung gegen Berechnung: Vergleich der Genauigkeiten

Für die Bestimmung der Nettodotierstoffkonzentration eines Wafers gibt es verschiedene Möglichkeiten, die im Folgenden miteinander verglichen werden. Unter der Voraussetzung der vollständigen Ionisation der Dotierstoffe kann die Nettodotierstoffkonzentration mit Hilfe von Gleichung (2-5) aus den Dotierstoffkonzentrationen der Akzeptoren und Donatoren an der entsprechenden Kristallposition berechnet werden. Außerdem kann der Wert mittels verschiedener Messmethoden auch direkt gemessen werden, wobei folgende Methoden innerhalb dieser Arbeit verwendet wurden: (i) Hall-Messung, (ii) FTIR-FCA und (iii) ECV. Während für das verwendete ECV-Messgerät die Nettodotierstoffkonzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze lagen und somit diese Messmethode keine Ergebnisse lieferte, konnte die Nettodotierstoffkonzentration für Wafer aus verschiedenen Positionen der Kristalle P1 und N1 mit Hilfe von Hall-Messungen bzw. FTIR-FCA bestimmt werden (Für Details zu den Messverfahren s. Abschnitt 2.8).

Für die Hall-Messungen wurden Waferstücke im Format 10 mm x 10 mm verwendet, wobei pro Wafer mehrere Messungen an verschiedenen Proben entlang der Waferdiagonalen durchgeführt wurden. Aus diesen Messungen wurden anschließend für jeden Wafer der Mittelwert und die Standardabweichung berechnet. Der so erhaltene Wert wurde abschließend noch mit dem Hallfaktor umgerechnet, wobei für die p-Typ Silicium-Proben ein Hallfaktor

von 0,77 [54] und für die n-Typ Silicium-Proben je nach Dotierung ein Hallfaktor von 1,07-1,12 [53] verwendet wurde (siehe Abschnitt 2.4.2.2).

Die FTIR-FCA Messungen wurden nicht an Wafern, sondern an Stücken aus den Seitenbrettern der Cz-Kristalle durchgeführt. Aufgrund der in Abschnitt 4.1 gezeigten lateralen Schwankungen der Dotierstoffkonzentration über einen Wafer, kann es somit zu leichten Abweichungen zwischen den Messungen an den Seitenbrettern und den Messungen an den Wafern bei gleicher Kristallposition kommen. Für die Messungen wurden aus den Seitenbrettern ca. 2 mm dicke Proben im Format 21 mm x 14 mm herausgeschnitten. Während für die einzelnen Probenstücke der Abstand vom Seed bekannt ist, ist die genaue Orientierung der Probenstücke unbekannt. Dies wurde mit Hilfe eines abgeschätzten Fehlers auf die Position der Probe im Kristall in den nachfolgenden Darstellungen berücksichtigt. Der Fehler auf die einzelnen gemessenen Nettodotierstoffkonzentrationen wurde anhand der Daten aus Referenz [41] und meiner Diplomarbeit [117] und dem Verlauf des Absorptionsspektrums abgeschätzt.

In den folgenden zwei Abschnitten werden nun die Messergebnisse der Hall- und FTIR-FCA Messungen mit den Berechnungen aus den Scheil-Simulationen der Dotierstoffe aus Abschnitt 4.2 verglichen. Obwohl die ICP-MS Messung an den Wafern genauer ist als die an den Feedstockstücken, da die Ungenauigkeit aufgrund der Zusammensetzung der Feedstockstücke entfällt, werden im Folgenden beide Simulationen dargestellt, um diesen Genauigkeitsvorteil noch klarer zu verdeutlichen.

Kristall P1:

Für den Kristall P1 wurden über die Kristalllänge an sechs Wafern Hall-Messungen (geschlossene Symbole) und an elf Proben FTIR-FCA Messungen (offene Symbole) durchgeführt. Diese Messdaten sind zusammen mit den Berechnungen von N_{netto} aus den Dotierstoffkonzentrationen, die sowohl auf den ICP-MS Messungen am Feedstock als auch denen am Wafer basieren in Abbildung 4-4 dargestellt. Die berechneten Werte basierend auf den ICP-MS Messungen am Feedstock sind mit einer gestrichelten Linie und die Werte basierend auf den ICP-MS Messungen am Wafer mit einer durchgezogenen Linie abgebildet.

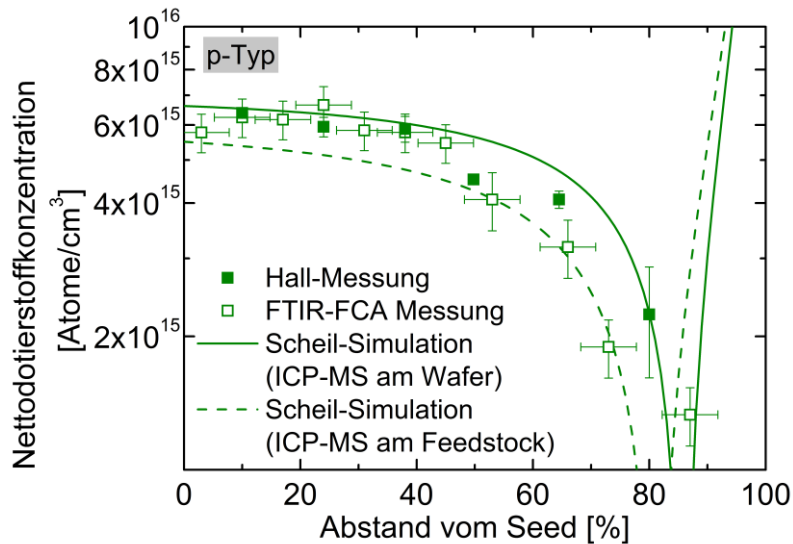


Abbildung 4-4: Vergleich gemessener Nettodotierstoffkonzentrationen für den Kristall P1, die mittels FTIR-FCA Messungen (offene Symbole) und Hall-Messungen (geschlossene Symbole) bestimmt wurden, mit aus den Dotierstoffkonzentrationen berechneten Werten, wobei einmal die Ausgangskonzentration der Dotierstoffe für die Scheil-Simulationen am Feedstock (gestrichelte Linie) und einmal am fertigen Kristall (durchgezogene Linie) bestimmt wurde.

In der ersten Hälfte des Kristalles P1 bis ca. 50 % Abstand vom Seed stimmen die Messwerte beider Messmethoden sehr gut innerhalb ihrer Fehler überein. In der zweiten Kristallhälfte dagegen liefert die Hall-Messung höhere Werte als die FTIR-FCA Methode. Eine mögliche Erklärung für diese Abweichung liegt in der abnehmenden Messgenauigkeit der FTIR-FCA Methode je kleiner die zu messende Nettodotierstoffkonzentration ist. In [41] wurde gezeigt, dass bei gleicher Probendicke die Messgenauigkeit für geringere Dotierstoffkonzentrationen stark abnimmt. Da sich die Probendicke der hier untersuchten Proben jedoch von der in [41] unterscheidet, ist ein Übertrag der Messgenauigkeit nicht ohne weiteres möglich. Trotzdem wurde versucht diesen Umstand zu berücksichtigen, indem ab 50 % Abstand vom Seed der angenommene Fehler von 10 % des Messwertes auf 15 % des Messwertes erhöht wurde. Hinzu kommt, dass die lateralen Schwankungen der Dotierstoffe im hinteren Bereich des Kristalls aufgrund des Dotierstoffumschlages zunehmen (s. Abschnitt 4.1), so dass die Vergleichbarkeit der Messungen am Seitenbrett mit denen am Wafer mit zunehmender Kristalllänge schlechter wird. Diese lateralen Schwankungen der Dotierstoffkonzentration über den Wafer zeigen sich auch in der großen Standardabweichung der Hall-Messung des Wafers bei einem Abstand von 80 % vom Seed. Während alle anderen Hall-Messungen sehr kleine Standardabweichungen aufweisen, zeigt der in Abbildung 4-1b dargestellte Wafer in Abhängigkeit der Position des Probenstücks auf dem Wafer starke Unterschiede in der Nettodotierstoffkonzentration.

Der Vergleich der berechneten Werte mit den Messwerten zeigt besonders in der vorderen Kristallhälfte erneut die höhere Genauigkeit der Bestimmung der Ausgangskonzentration aus

den ICP-MS Messungen am Wafer. Hier ist eine gute Übereinstimmung der Messdaten bei der Messmethoden mit dem berechneten Verlauf basierend auf den ICP-MS Messungen am Wafer zu beobachten, während die Berechnung basierend auf der ICP-MS Messung am Feedstock deutlich niedrigere Werte liefert. Im zweiten Teil des Kristalls liegen die Daten aus den Hall-Messungen in den meisten Fällen näher an der besseren Scheil-Simulation (durchgezogene Linie) als die Daten aus den FTIR-FCA Messungen. Aufgrund der bekannten Unsicherheiten der FTIR-FCA Methode ist daher die Hall-Messung als Messmethode für die Nettodotierstoffkonzentration die bessere Wahl.

Kristall N1:

Für den Kristall N1 wurden über die Kristalllänge an sieben Wafern Hall-Messungen (geschlossene Symbole) und an fünf Proben erfolgreiche FTIR-FCA Messungen (offene Symbole) durchgeführt. Die restlichen Proben für die FTIR-FCA Messungen aus dem Bereich bis 60 % Abstand vom Seed lieferten aufgrund eines zu geringen FCA-Anstiegs der Messkurve kein Ergebnis. Die Messdaten für diesen Kristall sind im Vergleich zu beiden berechneten Verläufen der Nettodotierstoffkonzentration in Abbildung 4-5 dargestellt.

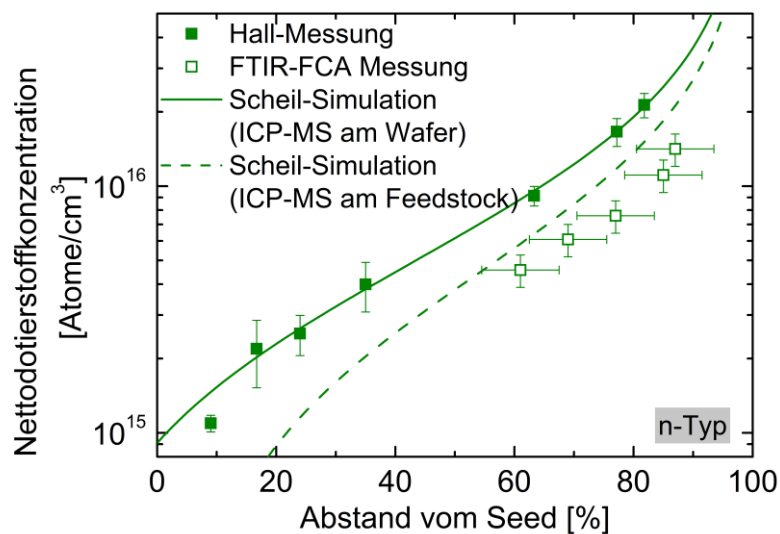


Abbildung 4-5: Vergleich der Nettodotierstoffkonzentrationen des Kristalls N1 gemessen mittels FTIR-FCA (offene Symbole) und via Hall-Messungen (geschlossene Symbole) mit aus den Dotierstoffkonzentrationen berechneten Nettodotierstoffkonzentrationen, wobei einmal die Ausgangskonzentration der Dotierstoffe für die Scheil-Simulation am Feedstock (gestrichelte Linie) und einmal am fertigen Kristall (durchgezogene Linie) bestimmt wurde.

Die Ergebnisse der Hall-Messungen stimmen über die gesamte Kristalllänge sehr gut mit der Scheil-Simulation basierend auf den ICP-MS Messungen am Wafer überein. Dies zeigt erneut die hohe Genauigkeit der Hall-Messungen und der ICP-MS Messungen am Wafer. Die Werte für N_{netto} aus der FTIR-FCA Methode liegen dagegen deutlich niedriger und sogar unterhalb der Scheil-Simulation basierend auf der ICP-MS Messung am Feedstock, für die schon in Ab-

schnitt 4.2 gezeigt wurde, dass sie für die Beschreibung der Dotierstoffverläufe des Kristalls nicht geeignet ist.

Aber woher kommt diese Abweichung der FTIR-FCA Methode im Vergleich zu den Hall-Messungen für n-Typ Silicium, während für p-Typ Silicium beide Methoden relativ vergleichbare Werte liefern? Die Messgenauigkeit wurde wieder mit 15 % des Messwertes angenommen, wie im Umschlagsbereich des Kristalls P1, aber möglicherweise ist diese Messgenauigkeit noch zu gering, da schließlich die Proben unterhalb von 60 % Abstand vom Seed einen zu geringen FCA-Anstieg für eine Auswertung aufwiesen. Hinzu kommt, dass es für n-Typ Silicium im Gegensatz zu p-Typ Silicium bisher keinen Nachweis in der Literatur gibt, dass die Methode genaue Ergebnisse auf unkompensiertem Silicium liefert. Seit der Veröffentlichung meiner Diplomarbeit wurde von uns versucht einen vergleichbaren Datensatz für n-Typ Silicium zu bekommen, allerdings war entweder die Dotierung zu niedrig, um bei der relativ geringen Probendicke von 200 - 300 μm einen FCA-Anstieg zu bekommen, oder die Dotierung war so hoch, dass nach der Hälfte des relevanten Messbereiches das Detektorlimit erreicht war (siehe [117]).

Da diese alte Messung der hochdotierten Probe aus meiner Diplomarbeit die einzige Möglichkeit ist, um herauszufinden, ob es systematische Probleme bei der Bestimmung der Nettodotierstoffkonzentration in n-Typ Silicium mittels FTIR-FCA Methode gibt, wurde das Spektrum bis zur Detektorlimitierung angenähert. Die Auswertung der Daten dieser Probe trotz der nicht-idealen Messbedingungen ergibt eine mittels FTIR-FCA bestimmte Nettodotierstoffkonzentration von $1,3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Aus der Basiswiderstandsmessung mittels Mobilitätsmodell wurde dagegen ein Referenzwert für die Nettodotierstoffkonzentration von $2,1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ermittelt. Dies ergibt einen Faktor von ungefähr 1,6 mit dem das Ergebnis der FTIR-FCA Messung multipliziert werden muss, um das korrekte Ergebnis zu liefern. Die Ursache für diese Abweichung auf dem unkompensierten n-Typ Silicium ist unbekannt, aber es gibt verschiedene mögliche Erklärungen:

- (i) Der Wert der verwendeten Konstante für die FCA aus [119] ist fehlerhaft.
- (ii) Das nicht vollständig verwertbare Spektrum ist Ursache für die Abweichung.
- (iii) Die hohe Dotierung sorgt für Störungen im Gitter, die mit einer undotierten Probe nicht abgefangen werden können bei der Verrechnung.
- (iv) Ein prinzipielles unbekanntes Problem bei FTIR-Messungen von n-Typ Proben.

Durch Anwendung des empirisch ermittelten Faktors von 1,6 auf die FTIR-FCA Messdaten des Kristalls N1 ergibt sich folgendes, in Abbildung 4-6 dargestelltes, Bild, wobei die mit diesem Faktor angepassten Daten mit offenen grünen Symbolen dargestellt sind und die unangepassten Messdaten mit grauen Symbolen eingezeichnet sind:

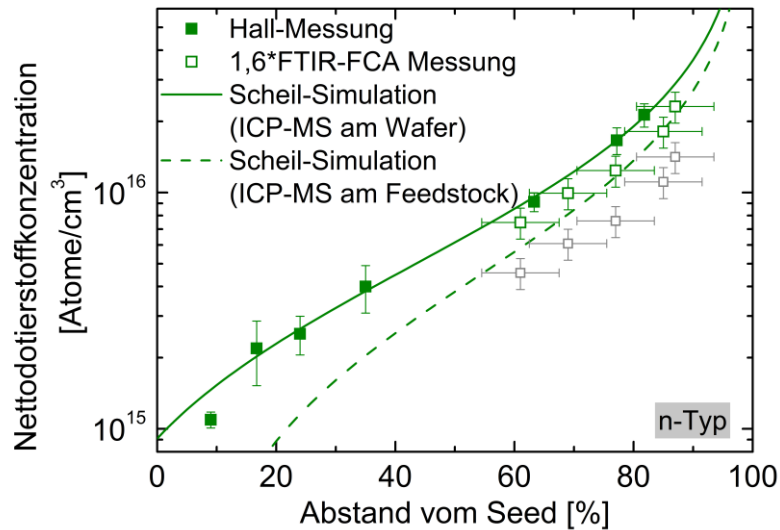


Abbildung 4-6: Vergleich der Nettodotierstoffkonzentrationen des Kristalls N1 analog zu Abbildung 4-5. Die gemessenen Werte der FTIR-FCA Methode sind jetzt mit offenen grauen Symbolen dargestellt und die neuen, mit dem empirisch ermittelten Faktor angepassten FTIR-Daten mit offenen grünen Symbolen.

Aus Abbildung 4-6 wird deutlich, dass sich mit Hilfe dieses, auf der einen Messung an un-kompensiertem FZ-Silicium basierenden Faktors die Daten der FTIR-FCA Messung von unterhalb der gestrichelten Linie auf oberhalb der gestrichelten Linie verschieben. Somit sind die Ergebnisse der FTIR-FCA Messungen innerhalb ihrer Fehler vergleichbar mit den Hall-Daten bzw. der durchgezogenen Linie.

Dadurch, dass auch die Daten des Kristalls N1 durch Anpassung mit dem empirisch bestimmten Faktor nun mit den anderen Messdaten zusammenpassen, kann davon ausgegangen werden, dass die FTIR-FCA Methode angewendet auf n-Typ Silicium systematisch zu niedrige Werte liefert. Auch wenn die Ursache für diese Abweichung im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden konnte, kann davon ausgegangen werden, dass die Punkte (ii) und (iii) nicht die Ursache für die Abweichung bei der FZ-Probe sind, da sie nicht allgemein gültig wären.

4.3.2 Bestimmung der Ausgangskonzentrationen C_{OB} und C_{OP} im Feedstock aus über den Kristall gemessenen Werten von N_{netto}

Aus den gemessenen Nettodotierstoffkonzentration N_{netto} kann mittels zweier verschiedener Methoden eine Beschreibung des Verlaufes der Nettodotierstoffkonzentration und, sofern alle Dotierstoffe ionisiert sind, auch eine Beschreibung des Verlaufes der Dotierstoffkonzentrationen bestimmt werden. Beide Methoden basieren auf der Scheil-Gleichung. Für die erste Methode werden die gemessenen Nettodotierstoffkonzentrationen mittels des folgenden Zusammenhanges unter Verwendung der Segregationskoeffizienten $k_B = 0,8$ und $k_P = 0,35$ aus Tabelle 2-1 und der Position h im Kristall angenähert und die Ausgangskonzentrationen C_{OB} bzw. C_{OP} als Fitkontanten bestimmt:

$$N_{netto}(h) = |k_B \cdot C_{0B} \cdot (1 - h)^{k_B-1} - k_P \cdot C_{0P} \cdot (1 - h)^{k_P-1}| \quad (4-1)$$

Bei der zweiten Methode wird mit Hilfe zweier bekannter Werte für die Nettodotierstoffkonzentration und ihrer Position im Kristall ein Gleichungssystem basierend auf Gleichung (4-1) aufgestellt und gelöst. Aus dem Gleichungssystem werden ebenfalls die Ausgangskonzentrationen C_{0B} bzw. C_{0P} der Dotierstoffe in der Schmelze bestimmt. Die Wahl geeigneter Daten bzw. Wafer ist für die Bestimmung von entscheidender Bedeutung, wie sich im Laufe dieses Abschnittes zeigen wird.

Für die Bestimmung der Nettodotierstoffkonzentration über den Kristall werden die Daten aus der Hall-Messung verwendet, da im Abschnitt zuvor gezeigt werden konnte, dass diese Daten eine höhere Genauigkeit aufweisen und weil so der Einfluss lateraler Dotierstoffschwankungen minimiert wird. Die mittels beider Methoden zur Parametrisierung der Nettodotierstoffkonzentration erhaltenen Daten für die Ausgangskonzentrationen werden mit dem Ergebnis der ICP-MS Messung am Wafer verglichen.

Kristall P1:

In Tabelle 4-2 ist das Ergebnis aus der Annäherung an alle Hall-Messungen des Kristalls P1 im Vergleich zu den Berechnungen aus je zwei Messwerten dargestellt. Für die Berechnung wurde jeweils der Messwert mit dem kleinsten Abstand zum Seed und einer der anderen fünf Messwerte verwendet.

Tabelle 4-2: Ausgangskonzentrationen C_{0B} bzw. C_{0P} des Kristalls P1 bestimmt aus den mittels Hall-Messung bestimmten Nettodotierstoffkonzentrationen, wobei einmal eine Anpassung von Gl. (4-1) an alle Datenpunkte verwendet wurde und zum anderen die Werte aus je zwei Messpunkten mittels Gl. (4-1) berechnet wurden.

Methode	Genutzte Datenpunkte aus Hall-Messung	Ausgangskonzentration Bor C_{0B} [at/cm ⁻³]	Ausgangskonzentration Phosphor C_{0P} [at/cm ⁻³]
Anpassung	alle	$(1,32 \pm 0,08) \times 10^{16}$	$(1,26 \pm 0,12) \times 10^{16}$
Berechnung	1 und 2	$(1,77 \pm 0,83) \times 10^{16}$	$(2,16 \pm 1,11) \times 10^{16}$
Berechnung	1 und 3	$(1,40 \pm 0,44) \times 10^{16}$	$(1,35 \pm 0,58) \times 10^{16}$
Berechnung	1 und 4	$(1,74 \pm 0,13) \times 10^{16}$	$(2,10 \pm 0,17) \times 10^{16}$
Berechnung	1 und 5	$(1,45 \pm 0,09) \times 10^{16}$	$(1,54 \pm 0,11) \times 10^{16}$
Berechnung	1 und 6	$(1,38 \pm 0,10) \times 10^{16}$	$(1,30 \pm 0,14) \times 10^{16}$

Die aus den ICP-MS Messungen bestimmten Ausgangskonzentrationen von $C_{OB} = 1,41 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ und $C_{OP} = 1,34 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (s. Tabelle 4-1) stimmen gut mit dem Ergebnis der Anpassung an alle Messergebnisse der Hall-Messungen überein. Je nach Wahl der Messpunkte weichen die Ausgangskonzentrationen aus der Berechnung deutlich von den Ergebnissen der ICP-MS Messungen ab. Die beste Übereinstimmung liefert jedoch die Berechnung aus dem ersten und dritten Datenpunkt, was zu erwarten war, da beide Punkte sehr gut auf der Kurve der ICP-MS Messung am fertigen Kristall liegen. Der Fehler auf die, aus diesen beiden Punkten berechnete, Ausgangskonzentrationen ist jedoch aufgrund der Standardabweichungen der verwendeten Nettodotierstoffkonzentration aus den Hall-Messungen im Vergleich zu den Fehlern aus der Anpassung an alle Werte der Hall-Messungen relativ hoch. Ein Vergleich der simulierten Kurven der Nettodotierstoffkonzentration aus den einzelnen berechneten Ausgangskonzentrationen mit den gemessenen Werten zeigt, dass nur für diejenigen Ausgangskonzentrationspaare, bei denen $C_{OB} > C_{OP}$ ist, eine gute Übereinstimmung gefunden wurde.

Insgesamt spiegelt die Anpassung an alle gemessenen Nettodotierstoffkonzentrationen den Verlauf aber besser wider als die Berechnungen aus zwei Messpunkten, da sie auf einer breiteren Datengrundlage basiert. In Abbildung 4-7 ist der auf der Anpassung basierende Verlauf der Nettodotierstoffkonzentration im Vergleich zu den Daten aus Abbildung 4-4 dargestellt.

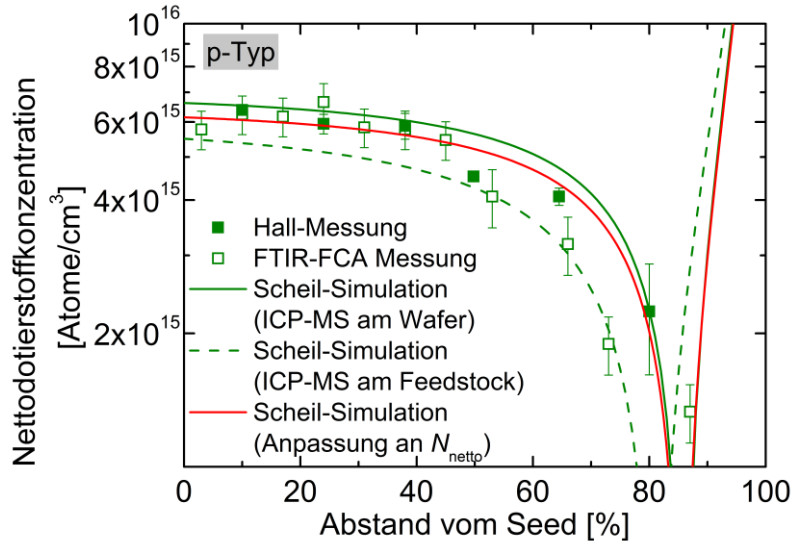


Abbildung 4-7: Vergleich der Nettodotierstoffkonzentrationen des Kristalls P1 analog zu Abbildung 4-4. Zusätzlich angegeben ist noch der Verlauf der Nettodotierstoffkonzentration, die sich aus der Anpassung an die mittels Hall-Messung bestimmten Nettodotierstoffkonzentrationen ergibt.

Der Vergleich des Verlaufes aus der Anpassung mit dem aus den ICP-MS Messungen am Wafer zeigt, dass durch die Anpassung an die gemessenen Nettodotierstoffkonzentrationen niedrigere Werte für N_{netto} bis einschließlich 80 % Abstand vom Seed bestimmt werden.

Kristall N1:

Für die Berechnung wurde jeweils der Messwert mit dem größten Abstand zum Seed, da dieser nicht innerhalb des Dotierstoffumschlages liegt und somit der Wafer sehr homogen dotiert ist, und je einer der anderen sechs Messwerte verwendet. In Tabelle 4-3 ist das Ergebnis der Anpassung an alle Hall-Messungen im Vergleich zu den Berechnungen aus je zwei Messwerten dargestellt.

Tabelle 4-3: Ausgangskonzentrationen C_{0B} bzw. C_{0P} des Kristalls N1 bestimmt aus den mittels Hall-Messung bestimmten Nettodotierstoffkonzentrationen, wobei einmal eine Anpassung von Gl. (4-1) an alle Datenpunkte verwendet wurde und zum anderen die Werte aus je zwei Messpunkten mittels Gl. (4-1) berechnet wurden.

Methode	Genutzte Datenpunkte der Hall-Messung	Ausgangskonzentration Bor C_{0B} [at/cm⁻³]	Ausgangskonzentration Phosphor C_{0P} [at/cm⁻³]
Anpassung	alle	$(1,50 \pm 0,06) \times 10^{16}$	$(3,60 \pm 0,12) \times 10^{16}$
Berechnung	7 und 1	$(1,52 \pm 0,20) \times 10^{16}$	$(3,63 \pm 0,44) \times 10^{16}$
Berechnung	7 und 2	$(1,40 \pm 0,25) \times 10^{16}$	$(3,50 \pm 0,49) \times 10^{16}$
Berechnung	7 und 3	$(1,47 \pm 0,25) \times 10^{16}$	$(3,58 \pm 0,50) \times 10^{16}$
Berechnung	7 und 4	$(1,40 \pm 0,33) \times 10^{16}$	$(3,50 \pm 0,58) \times 10^{16}$
Berechnung	7 und 5	$(1,66 \pm 0,63) \times 10^{16}$	$(3,77 \pm 0,91) \times 10^{16}$
Berechnung	7 und 6	$(1,73 \pm 0,28) \times 10^{16}$	$(3,85 \pm 0,32) \times 10^{16}$

Die aus den ICP-MS Messungen bestimmten Ausgangskonzentrationen von $C_{0B} = 1,4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ und $C_{0P} = 3,47 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ (s. Tabelle 4-1) für den Kristall N1 stimmen relativ gut mit dem Ergebnis der Anpassung an alle Datenpunkte und auch mit den Berechnungen aus den Messpunkten eins bis vier in Kombination mit dem siebten Messpunkt überein. Für die Messpunkte fünf und sechs wird eine größere Abweichung beobachtet, da diese Punkte wesentlich näher am siebten Messpunkt liegen und somit der Unterschied in der gemessenen Nettodotierstoffkonzentration zu der des Messpunkts sieben geringer ist als der anderen Messpunkte.

Insgesamt spiegelt auch für den Kristall N1 die Anpassung an alle gemessenen Nettodotierstoffkonzentrationen den Verlauf besser wider als die Berechnungen aus zwei Messpunkten, da sie auf einer breiteren Datengrundlage basiert. In Abbildung 4-8 ist der auf der Anpassung basierende Verlauf der Nettodotierstoffkonzentration im Vergleich zu den Daten aus Abbildung 4-6 dargestellt. Der Vergleich des Verlaufes aus der Anpassung mit dem aus den ICP-MS Messungen am Wafer zeigt, dass durch die Anpassung an die gemessenen Nettodotier-

stoffkonzentrationen niedrigere Werte für N_{netto} bis einschließlich 50 % Abstand vom Seed bestimmt werden.

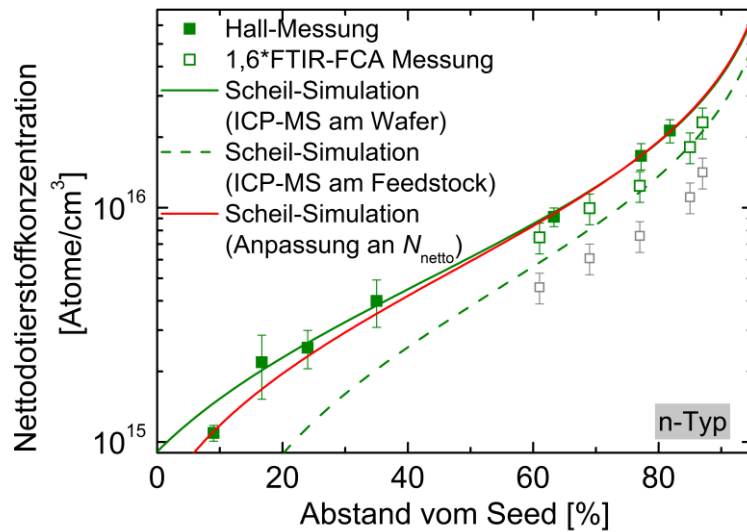


Abbildung 4-8: Vergleich der Nettodotierstoffkonzentrationen des Kristalls N1 analog zu Abbildung 4-6. Zusätzlich angegeben ist noch der Verlauf der Nettodotierstoffkonzentration, die sich aus der Anpassung an die mittels Hall-Messung bestimmten Nettodotierstoffkonzentrationen ergibt.

4.3.3 Zusammenfassung:

Aufgrund der Ergebnisse beider Kristalle kann eindeutig festgehalten werden, dass Hall-Messungen die genauere Messmethode zur Bestimmung der Nettodotierstoffkonzentration sind als die FTIR-FCA Methode. Besonders bei n-Typ Silicium sind noch ein paar Fragen bezüglich der Genauigkeit der FTIR-FCA Methode offen geblieben, die in Zukunft analysiert werden müssen.

Mittels Gleichung (2-5) besteht ein direkter Zusammenhang zwischen den Dotierstoffkonzentrationen und der Nettodotierstoffkonzentration. Unter Verwendung der Scheil-Gleichung ist es über diesen Zusammenhang gelungen die Ausgangskonzentrationen C_{0B} bzw. C_{0P} über eine Anpassung an die Messwerte der Nettodotierstoffkonzentration aus der Hall-Methode gut zu bestimmen. Diese Anpassung liefert jedoch nur die korrekten Werte für die Ausgangskonzentrationen in der Schmelze sofern alle Dotierstoffe ionisiert sind und somit der einfache Zusammenhang aus Gleichung (4-1) gilt. Für höher dotierte Kristalle müsste Gleichung (4-1) noch mittels eines Modells, das die unvollständige Ionisierung beschreibt, angepasst werden.

Es konnte somit gezeigt werden, dass die im Vergleich zu Hall-Messungen aufwendigen ICP-MS Messungen für die Bestimmung des Verlaufs der Dotierstoffkonzentrationen im Kristall nicht erforderlich sind.

4.4 Genauigkeit verschiedener Mobilitätsmodelle im Vergleich zu gemessenen Werten in Cz UMG

Obwohl mit dem Mobilitätsmodell von Klaassen [37, 38] schon seit gut 20 Jahren ein Modell existiert, das in kompensiertem Silicium sowohl Bor als auch Phosphor als Streuzentren berücksichtigt, zeigt sich in vielen Veröffentlichungen, dass die gemessenen Werte für die Leitfähigkeitsmobilität⁵ der Majoritätsladungsträger von den mittels Klaassen-Modell vorhergesagten Werten abweicht [7, 39-45]. Die beobachteten Abweichungen treten besonders in Materialien mit hohem Kompensationsgrad C_R auf. Eine mögliche Ursache für die Abweichung ist, dass die Parametrisierung des Klaassen-Modells an hochdotiertem, aber unkompenziertem Silicium durchgeführt wurde. Im Jahr 2012 erfolgte daher eine Anpassung des Klaassen-Modells unter Verwendung von kompensiertem p-Typ Silicium durch Schindler et al. [46], welche die verminderte Abschirmung durch freie Ladungsträger aufgrund der Dotierstoffkompensation berücksichtigt und somit die in der Literatur beobachteten Abweichungen zwischen Messungen und Modell erklärt. Dieses angepasste Modell wird im Folgenden mit dem Begriff Klaassen-Schindler-Modell bezeichnet. Der Unterschied zwischen beiden Modellen ist in Abschnitt 2.4.2.1 beschrieben.

Anhand der UMG-Kristalle P1 und N1 soll in diesem Abschnitt untersucht werden, ob das Klaassen-Schindler-Modell kompensierte Siliciumkristalle wirklich über die komplette Kristalllänge gut beschreibt und somit besonders im stark kompensierten Umschlagsbereich eine exakte Beschreibung für die Mobilität liefert im Gegensatz zum Klaassen-Modell. Außerdem kann mit Hilfe des Kristalls N1 überprüft werden, ob die Parametrisierung des Klaassen-Schindler-Modells auch für n-Typ Silicium geeignet ist, obwohl sie an p-Typ Silicium durchgeführt wurde, oder ob weitere Anpassungen nötig sind.

Für diesen Vergleich wurden die mittels Hall-Messung bestimmten Mobilitäten der Majoritätsladungsträger als Vergleichswerte verwendet, da diese Messmethode sich schon bei der Bestimmung der Nettodotierstoffkonzentration durch ihre hohe Genauigkeit ausgezeichnet hat. Aus den mittels Hall-Messung erhaltenen Hall-Mobilitäten wurden mit Hilfe des Hallfaktors (0,77 für p-Typ und 1,07-1,12 für n-Typ), wie in Abschnitt 2.4.2.2 beschrieben, die Leitfähigkeitsmobilitäten berechnet. Mit diesen Referenzdaten aus den Hall-Messungen wurden die Mobilitätsdaten folgender drei Berechnungen verglichen:

- (i) Berechnung der Mobilität mittels des Klaassen-Modells unter Verwendung der positionsabhängigen Bor- und Phosphorkonzentrationen aus den Scheil-Simulationen aus Abschnitt 4.2, die auf den ICP-MS Messungen an den Wafern basieren.

⁵ in Zukunft nur mit Mobilität bezeichnet

- (ii) Berechnung der Mobilität mittels des Klaassen-Schindler-Modells unter Verwendung der positionsabhängigen Bor- und Phosphorkonzentrationen aus den Scheil-Simulationen aus Abschnitt 4.2, die auf den ICP-MS Messungen an den Wafern basieren.
- (iii) Berechnung der Mobilität mittels des Klaassen-Schindler-Modells unter Verwendung der positionsabhängigen Bor- und Phosphorkonzentrationen, die sich unter Anwendung der Scheil-Gleichung aus der Anpassung an die mittels Hall gemessenen Werte der Nettodotierstoffkonzentration in Abschnitt 4.3.2 ergeben haben.

Der Vergleich der direkt gemessenen Mobilitäten mit den modellierten Werten ist für den Kristall P1 in Abbildung 4-9a und für den Kristall N1 in Abbildung 4-9b dargestellt.

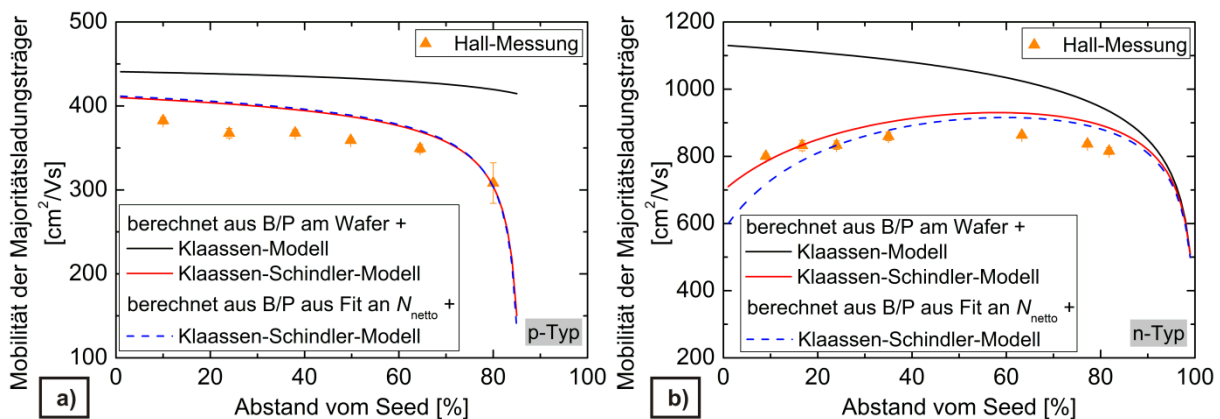


Abbildung 4-9: Vergleich der Mobilität der Majoritätsladungsträger (a) im Kristall P1 und (b) im Kristall N1, wobei die Werte mittels Hall-Messung (orange Dreiecke) bestimmt wurden und auf drei verschiedene Arten berechnet wurden: Berechnung aus den Dotierstoffkonzentrationen der Scheil-Simulationen basierend auf den ICP-MS Messungen am Wafer zusammen mit dem (i) Klaassen-Modell (schwarze Linie) bzw. (ii) dem Klaassen-Schindler-Modell (rote Linie) und (iii) Berechnung aus den Dotierstoffkonzentrationen der Scheil-Simulationen basierend auf den Anpassungen an die Nettodotierstoffkonzentration zusammen mit dem Klaassen-Schindler-Modell (gestrichelte blaue Linie).

Im Kristall P1 nimmt die mittels Hall gemessene Mobilität der Majoritätsladungsträger mit zunehmender Kristalllänge ab. Im Bereich bis 60 % Abstand vom Seed erfolgt diese Reduktion relativ konstant. Dies kann mit der Zunahme an Dotierstoffen erklärt werden. Ab 60 % Abstand vom Seed verringert sich die Mobilität stärker als im restlichen Kristall. In diesem Kristallabschnitt kommt zusätzlich zur Zunahme der Dotierstoffe noch der Einfluss der Dotierstoffkompensation hinzu, wodurch sich die Ladungsträgermobilität aufgrund der reduzierten Abschirmung der Streuzentren ebenfalls verringert.

Die Simulation der Mobilität mittels des Klaassen-Schindler-Modells weist für beide Paare der Ausgangskonzentrationen C_{0B} bzw. C_{0P} einen nahezu identischen Verlauf auf. Dieses Verhalten wurde aufgrund der relativ geringen Abweichungen der Ausgangskonzentrationen zueinander erwartet. Daher wird im Folgenden für den Kristall P1 nicht zwischen beiden Kurven unterschieden.

Der direkte Vergleich der beiden Mobilitätsmodelle (rote und schwarze Kurve) zeigt, dass das Klaassen-Modell über den ganzen Kristall höhere Werte liefert als das Klaassen-Schindler-Modell. Das Klaassen-Schindler-Modell zeichnet den Verlauf der Mobilitätsdaten aus den Hall-Messungen gut nach, da es zusätzlich den Abfall der Mobilität aufgrund der Dotierstoffkompensation berücksichtigt. Da das Klaassen-Modell diesen Einfluss nicht berücksichtigt, wird die Abweichung zwischen den Messdaten und der Kurve des Klaassen-Modells mit zunehmender Kristallposition und damit zunehmender Kompensation der Dotierstoffe größer. Insgesamt zeigt sich, dass die Messwerte aus den Hall-Messungen über die ganze Kristalllänge relativ gut mit den Daten des Klaassen-Schindler-Modells übereinstimmen. Dieses Ergebnis zeigt, dass das neuere Klaassen-Schindler-Modell eine bessere Beschreibung für die Ladungsträgermobilität der Majoritäten in kompensiertem p-Typ Silicium liefert als das ältere Klaassen-Modell, besonders im Bereich starker Dotierstoffkompensation.

Im Kristall N1 weicht der Verlauf der Mobilität von dem in Kristall P1 ab. Die mittels Hall-Messung bestimmten Werte werden vom Seed zur Kristallmitte erst größer, bevor sie dann zum Tail hin ebenfalls kleiner werden. Der Anstieg im vorderen Kristallbereich kann dadurch erklärt werden, dass der Kompensationsgrad in diesem Kristall vom Seed zum Tail hin abnimmt, da der Umschlagspunkt des Dotiertyps am Seed lokalisiert ist. Durch die geringer werdende Kompensation wird auch der Einfluss der Kompensation auf die Mobilität geringer und somit steigen die gemessenen Werte an. Ab der Kristallmitte überwiegt dann der Einfluss der zunehmenden Konzentration an Dotierstoffen auf die Mobilität, wodurch die gemessenen Werte dann geringer werden.

Die beiden Simulationen der Mobilität mittels des Klaassen-Schindler-Modells unterscheiden sich für diesen Kristall im Seedbereich. Während die Kurve basierend auf den ICP-MS Messungen am fertigen Kristall sehr gut mit den beiden Hall-Messungen mit dem geringsten Abstand zum Seed übereinstimmt, stimmt die Kurve basierend auf dem Fit an die Nettodotierstoffkonzentration eher mit den Messungen bei 24 % und 35 % Abstand vom Seed überein. Ab ca. 50 % Abstand vom Seed sind die beiden Kurven aber auch für diesen Kristall vergleichbar. Der Unterschied im Seedbereich kann durch die unterschiedlichen Werte für die Ausgangskonzentrationen erklärt werden. Sowohl für C_{0B} als auch für C_{0P} sind die Werte aus der Anpassung an die Nettodotierstoffkonzentration größer als die aus den ICP-MS Messungen am Wafer bestimmten Werte. Die prozentuale Änderung ist jedoch für C_{0B} größer als für C_{0P} . Dadurch ändert sich der Verlauf der Borkonzentration über den Kristall im Verhältnis stärker als der Verlauf der Phosphorkonzentration. Dies führt im Seedbereich zu einer Reduktion der Nettodotierstoffkonzentration und zu einem Anstieg des Kompensationsgrades. Durch den höheren Kompensationsgrad wird wiederum der Einfluss der reduzierten Abschwächung der Streuzentren größer und damit die Mobilität geringer. Während im Folgen-

den beide Verläufe für Berechnungen getrennt voneinander betrachtet werden, wird für den Vergleich mit dem Klaassen-Modell aufgrund des insgesamt relativ ähnlichen Verlaufes, kein Unterschied zwischen den beiden Simulationen mittels des Klaassen-Schindler-Modells gemacht.

Während die mittels Klaassen-Modell bestimmte Mobilität über die komplette Kristalllänge konstant absinkt, zeigt das Klaassen-Schindler-Modell einen Verlauf, der vergleichbar ist zu dem der Hall-Messungen. Der Verlauf der Mobilitäten aus dem Klaassen-Schindler-Modell weist sowohl den Anstieg der Werte in der vorderen Kristallhälfte als auch den Abfall im hinteren Kristallbereich auf. Im Tailbereich des Kristalles weichen die gemessenen Werte zwar stärker von den simulierten Werten des Klaassen-Schindler-Modells ab als im Seedbereich, aber das Klaassen-Schindler-Modell liefert trotzdem eine deutlich bessere Beschreibung der Messdaten als das Klaassen-Modell.

4.5 Vergleich gemessener Basiswiderstände mit simulierten Werten

In diesem Abschnitt soll gezeigt werden, wie gut der Basiswiderstand von kompensiertem Silicium über die komplette Kristalllänge simuliert werden kann unter der Voraussetzung, dass zum einen sehr genaue Messungen der Dotierstoffkonzentration vorliegen und zum anderen das aktuell beste Mobilitätsmodell verwendet wird. Für den Vergleich wurden die Messungen des Basiswiderstandes nach Austreiben der thermischen Donatoren für die Kristalle P1 und N1 aus Abschnitt 3.1 verwendet. Parallel wurden über die gesamte Kristalllänge die Dotierstoffkonzentrationen und die Nettodotierstoffkonzentration aus den Scheil-Simulationen mit der Ausgangskonzentration aus den ICP-MS Messungen am Wafer bestimmt und daraus die Mobilität mittels Mobilitätsmodell berechnet. Aus diesen Ergebnissen wurde der Basiswiderstand, wie in Gleichung (2-18) angegeben, berechnet. Ebenso wurde für die Ausgangskonzentrationen aus der Anpassung an die Nettodotierstoffkonzentrationen vorgegangen.

Um die Auswirkungen der Verwendung eines schlechter geeigneten Mobilitätsmodells zu demonstrieren, wurde für die Bestimmung des Basiswiderstandes aus den ICP-MS Messungen am Wafer die Mobilität beider Modelle verwendet. Für den Vergleich, ob die Bestimmung der Dotierstoffkonzentrationen mittels ICP-MS am Wafer oder mittels einer Anpassung an die gemessenen Nettodotierstoffkonzentrationen genauer ist, wurde nur das Klaassen-Schindler-Modell verwendet, da dieses eine wesentlich bessere Übereinstimmung mit den gemessenen Mobilitäten aufweist (s. Abschnitt 4.4). Der Vergleich der gemessenen Ba-

siswiderstände⁶ mit den berechneten Daten ist für den Kristall P1 in Abbildung 4-10a und für den Kristall N1 in Abbildung 4-10b dargestellt.

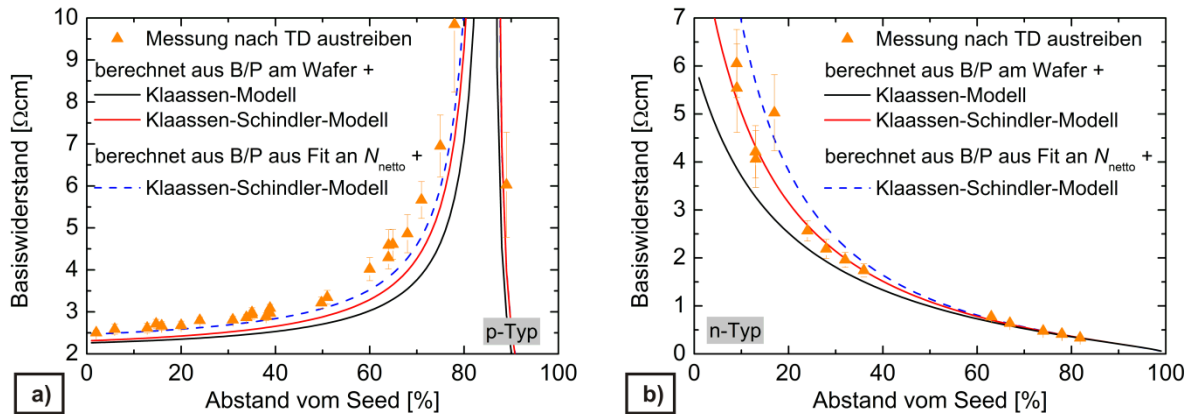


Abbildung 4-10: Vergleich gemessener und berechneter Basiswiderstände für (a) Kristall P1 und (b) Kristall N1. Die Messung erfolgte induktiv nach Austreiben der thermischen Donatoren (orange Dreiecke). Die Berechnungen erfolgten über Gl. (2-18) mit (i) simulierten Werten für die Dotierstoffkonzentrationen, die auf Basis der Scheil-Simulation unter Verwendung der ICP-MS Messung am Wafer bestimmt wurden, und dem Klaassen-Modell (schwarze Linie) bzw. Klaassen-Schindler-Modell (rote Linie) und (ii) mit Dotierstoffkonzentrationen, die unter Verwendung der Scheil-Gleichung und der Ausgangskonzentrationen aus der Anpassung an die Nettodotierstoffkonzentrationen bestimmt wurden, und dem Klaassen-Schindler-Modell (gestrichelte blaue Linie).

Für beide Kristalle liefern die Berechnungen mittels des Klaassen-Schindler-Modells eine bessere Beschreibung des Basiswiderstands über die gesamte Kristalllänge als die Berechnung unter Verwendung des Klaassen-Modells. Besonders im Bereich starker Dotierstoffkompensation (also hoher Basiswiderstände) stimmen die Werte, die mit dem Klaassen-Schindler-Modell berechnet wurden, besser mit den Messwerten überein. Anhand der Ergebnisse aus Abschnitt 4.4, wo gezeigt wurde, dass besonders im Bereich starker Kompensation das Klaassen-Schindler-Modell die Mobilität besser beschreibt, ist diese Beobachtung nicht überraschend.

Im p-Typ Kristall P1 liegen die simulierten Basiswiderstände leicht unterhalb der gemessenen Werte, wobei die Simulation basierend auf der Anpassung an die Nettodotierstoffkonzentration und des Klaassen-Schindler-Modells die beste Übereinstimmung aufweist. Aus Abbildung 4-7 wird deutlich, dass die Nettodotierstoffkonzentration basierend auf den ICP-MS Messungen am Wafer oberhalb der gemessenen Werte im Fehlerbereich verläuft, während der Verlauf basierend auf der Anpassung an N_{netto} näher an den Messwerten und im Seedbereich unterhalb der Messwerte liegt. Insgesamt sind fast über den ganzen Kristall hinweg die Werte basierend auf der Anpassung niedriger als die aus der ICP-MS Messung am Wafer. Wie aber in Abbildung 4-9a gezeigt ist die Mobilität über den kompletten Kristall nahezu

⁶ Für stark kompensierte Proben wurde der Wafer mittels induktiver Schichtwiderstandsmessung nicht vollständig gemessen.

identisch. Aufgrund des Zusammenhanges aus Gleichung (2-18) ist der resultierende Basiswiderstand basierend auf der Anpassung an die Nettodotierstoffkonzentration somit größer und verläuft näher an den gemessenen Werten. Die Ursache für die restliche Abweichung ist im Unterschied zwischen der simulierten und der gemessenen Mobilität zu finden, da die gemessene Mobilität aus Abschnitt 4.4 kleiner ist als die simulierten Werte (s. Abbildung 4-9a). Hinzu kommt, dass die Messung des Basiswiderstandes mittels induktiver Messung durchgeführt wurde, wobei aufgrund des Messaufbaues (s. Abschnitt 2.8.2.2) nicht komplett von einer Waferkante zur anderen gemessen werden kann. Durch die lateralen Schwankungen des Basiswiderstandes (s. Abschnitt 4.1) wurde somit besonders der Waferbereich mit hohen Basiswiderständen gemessen, während die Simulation auf den Mittelwerten über den Wafer beruht.

Im n-Typ Kristall N1 stimmen die berechneten Werte basierend auf den ICP-MS Messungen am Wafer und dem Klaassen-Schindler-Modell sehr gut mit den gemessenen überein. Der Verlauf basierend auf der Anpassung an N_{netto} und dem Klaassen-Schindler-Modell weist im Seedbereich höher Werte als die Messwerte auf. Der Kristallbereich, in dem die berechneten Daten von den gemessenen abweichen, entspricht genau dem Kristallbereich, in dem in Abbildung 4-9b niedrigere Mobilitäten für die Simulation basierend auf der Anpassung an N_{netto} im Vergleich zur Simulation basierend auf den ICP-MS Messungen am Wafer beobachtet wurden. Wie in Abbildung 4-8 gezeigt, ist in diesem Bereich auch die Nettodotierstoffkonzentration basierend auf der Anpassung an N_{netto} niedriger und somit sind die aus der geringeren Mobilität und der geringeren Nettodotierstoffkonzentration über Gleichung (2-18) berechneten resultierenden Basiswiderstände höher. Dieses Ergebnis zeigt, dass für den Kristall N1 die Bestimmung der Basiswiderstände mittels ICP-MS Messungen am Wafer eine genauere Beschreibung des Kristalles liefert als die Anpassung an die Nettodotierstoffkonzentration. Obwohl die simulierten Mobilitätswerte am Kristallende in Abbildung 4-9b von den gemessenen abgewichen sind, wirkt es in Abbildung 4-10b so als ob alle drei simulierten Kurven gut mit den gemessenen Werten übereinstimmen. Allerdings sind in diesem Bereich des Kristalls die beiden verwendeten Nettodotierstoffkonzentrationen bis auf 1 % ihres Wertes identisch, daher sollten sich, aufgrund der unterschiedlichen Mobilitäten, auch unterschiedliche Basiswiderstände ergeben. Stellt man den Basiswiderstandsverlaufes im Bereich von 60-85 % Abstand vom Seed vergrößert dar (s. Abbildung 4-11), dann werden die erwarteten Unterschiede sichtbar. Durch die zu hohen Mobilitätswerte ergeben sich für die Berechnung mittels des Klaassen-Modells zu niedrige Werte für den Basiswiderstand. Die beiden Mobilitätskurven basierend auf dem Klaassen-Schindler-Modell sind in diesem Kristallbereich sehr vergleichbar. Dies spiegelt sich auch in den berechneten Basiswiderständen wieder, die sehr gut mit den gemessenen Werten übereinstimmen.

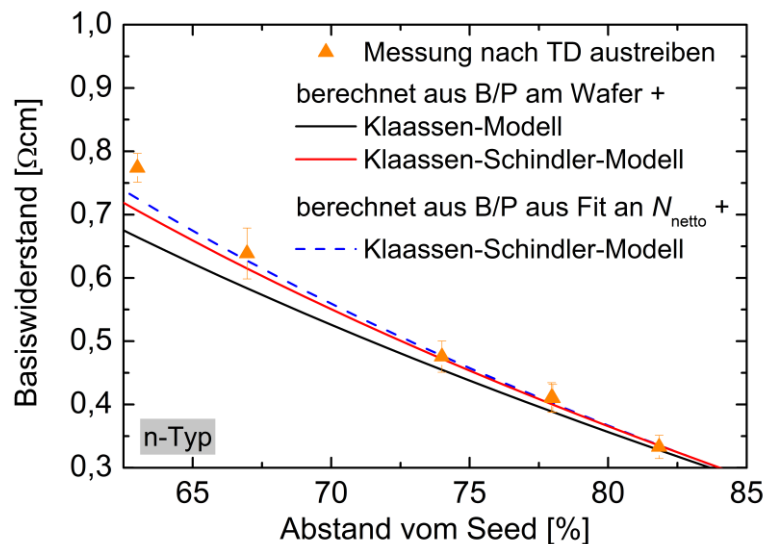


Abbildung 4-11: Basiswiderstandsvergleich für den Kristall N1. Ausschnitt aus Abbildung 4-10b.

4.6 Bestimmung der Materialparameter anhand von positionsabhängigen Basiswiderstandsmessungen

Wie im vorangegangenen Teil dieses Kapitels gezeigt wurde, ist es möglich den Basiswiderstandsverlauf eines kompensierten Kristalles präzise zu simulieren sofern die Ausgangskonzentrationen der Dotierstoffe in der Siliciumschmelze bekannt sind und ein geeignetes Mobilitätsmodell zugrunde gelegt wird. Die bisher betrachtete Route von der Siliciumschmelze zum fertigen Kristall ist jedoch primär für die Kristallhersteller von Bedeutung, um basierend auf der Dotierstoffbestimmung im Feedstock eine geeignete Zudotierung vornehmen und damit die Ausbeute bei der Kristallisation optimieren zu können. Soll kompensiertes Material für die Solarzellenherstellung verwendet werden, ist die Kenntnis aller Materialparameter über den Kristall von großer Bedeutung, um über Solarzellen-Simulationen die geeigneten Solarzellenkonzepte für die verschiedenen Kristallabschnitte zu bestimmen. Wie in den Abschnitten 4.2, 4.3, 4.4 und 4.5 gezeigt wurde, ist es möglich die Dotierstoffkonzentration, die Mobilität und den Basiswiderstand in Abhängigkeit der Position im Kristall zu bestimmen sofern die Ausgangskonzentrationen der Dotierstoffe im Feedstock präzise bekannt sind. Der Solarzellenhersteller kann für die Bestimmung der Dotierstoffkonzentrationen, und damit sämtlicher Materialparameter, den Angaben des Kristallherstellers vertrauen oder aber, wie in den vorangegangenen Abschnitten beschrieben, selber eine Bestimmung der Materialparameter vornehmen. Der große Vorteil der ersten Variante ist, dass es keinerlei Mehraufwand für den Solarzellenhersteller bedeutet, aber der Nachteil ist, dass, wie in Abschnitt 4.2 gezeigt, Abweichungen zwischen den basierend auf der Messung am Feedstock vorhergesagten Dotierstoffkonzentrationen und den tatsächlich im Material vorhandenen Dotierstoff-

konzentrationen möglich sind. Die zweite Variante liefert zwar präzise Angaben für alle Materialparameter, dafür ist sie zeitaufwendig und kostenintensiv, besonders wenn sie für jedes neubestellte Material durchgeführt werden muss. Aus diesem Grund ist für die Bestimmung der Daten eine Methode erforderlich, für die sich Kosten und Nutzen die Waage halten. Da es während der Eingangscharakterisierung relativ leicht möglich ist den Basiswiderstand ohne thermische Donatoren (s. Kapitel 5) an verschiedenen Kristallpositionen zu bestimmen, wäre es optimal, wenn aus diesen Messungen unter Verwendung eines geeigneten Mobilitätsmodells und der Scheil-Gleichung die Dotierstoffkonzentrationen im Feedstock bestimmt werden können, was dem umgekehrten Vorgehen wie in Abschnitt 4.5 entspricht. In diesem Abschnitt soll daher untersucht werden, unter welchen Bedingungen die Ausgangskonzentrationen der Dotierstoffe in der Schmelze aus positionsabhängigen Basiswiderstandsmessungen mit hinreichender Genauigkeit bestimmt werden können.

4.6.1 Vorstellung und Evaluation der Methode anhand des Kristalls P1

Der spezifische Basiswiderstand ρ des Kristalls hängt folgendermaßen von der Kristallposition h ab:

$$\rho(h, N_{\text{netto}}(h), N_A(h), N_D(h)) = \frac{1}{q \cdot N_{\text{netto}}(h) \cdot \mu(N_A(h), N_D(h))} \quad (4-2)$$

Unter der Verwendung von Gleichung (4-1) für N_{netto} und der Scheil-Gleichung (2-4) für die Beschreibung der Dotierstoffkonzentrationen $N_A(h)$ und $N_D(h)$ ergibt sich der folgende Zusammenhang:

$$\rho(h, C_{0B}, C_{0P}) = \frac{1}{q \cdot |k_B \cdot C_{0B} \cdot (1-h)^{k_B-1} - k_P \cdot C_{0P} \cdot (1-h)^{k_P-1}| \cdot \mu(h, C_{0B}, C_{0P})} \quad (4-3)$$

Da die Kristallposition h der Wafer und die Segregationskoeffizienten k_B und k_P bekannt sind, ist der Basiswiderstand somit nur noch von den zwei unbekannten Größen C_{0B} und C_{0P} , den Ausgangskonzentrationen von Bor und Phosphor in der Schmelze, abhängig. In Abschnitt 4.4 wurde gezeigt, dass das Klaassen-Schindler-Modell über einen kompletten Kristall eine gute Beschreibung für die Mobilität der Ladungsträger liefert. Aus diesem Grund wurde für die Beschreibung der Mobilität in Gleichung (4-3) das Klaassen-Schindler-Modell verwendet. Die Betrachtung des Basiswiderstands zweier Wafer von unterschiedlichen Kristallpositionen ergibt ein Gleichungssystem mit zwei Gleichungen und zwei Unbekannten. Aufgrund der Komplexität der Mobilitätsfunktion ist dieser Ansatz nicht ohne weiteres analytisch lösbar. Außerdem wäre das Ergebnis, wie bei der Berechnung der Nettodotierstoffkonzentration aus zwei gemessenen Werten in Abschnitt 4.3, stark von der Wahl der Wafer abhängig.

Aber ist es möglich eine eindeutige Lösung für das Gleichungssystem zu finden? Und für wie viele Wafer müssen Messdaten vorliegen und wie müssen diese über den Kristall verteilt sein, um ein hinreichend genaues Ergebnis zu erzielen?

Anhand der Daten des Kristalls P1 sollen diese Fragen nun überprüft werden. Anhand der Daten des Abschnitts 3.1 wurde der Basiswiderstand an mehreren Stellen des Kristalls bestimmt. In Tabelle 4-4 ist für eine Auswahl von Messpunkten (MP) der Abstand vom Seed und der Basiswiderstand zusammengestellt. Wie für diesen Kristall erwartet, ändert sich der Basiswiderstand bis 50 % Abstand vom Seed nur geringfügig im Vergleich zum zweiten Teil des Kristalles, in dem sich der Basiswiderstand zwischen zwei benachbarten Punkten um mehr als $1 \Omega\text{cm}$ ändert. Insgesamt deckt die Auswahl alle relevanten Bereiche der Widerstandskurve ab einschließlich des Anstiegs und Abfalls der Widerstandskurve am Umschlagpunkt des Dotiertyps.

Tabelle 4-4: Basiswiderstand nach Austreiben der thermischen Donatoren an verschiedenen Stützstellen des Kristalls P1 bestimmt mittels induktiver Widerstandsmessung. (Die Messung für den Messpunkt 7 ist bedingt durch die Triggerung nach drei Messpunkten abgebrochen.)

Nr. Messpunkt	Abstand vom Seed	Basiswiderstand ρ_{mess}	Dotiertyp
1	13 %	2,62 Ωcm	p-Typ
2	20 %	2,68 Ωcm	p-Typ
3	31 %	2,81 Ωcm	p-Typ
4	50 %	3,21 Ωcm	p-Typ
5	71 %	5,67 Ωcm	p-Typ
6	82 %	23,45 Ωcm	p-Typ
7	89 %	6,03 Ωcm	n-Typ

Zur Bestimmung der Eindeutigkeit der Lösung für die Ausgangskonzentrationen C_{0B} und C_{0P} und des Einflusses der Anzahl und Position der verwendeten Messpunkte auf die erhaltene Lösung wird folgendermaßen vorgegangen: Mittels eines Least-Square-Algorithmus wird der Zusammenhang aus Gleichung (4-3) an die verwendeten Daten aus der Tabelle 4-4 angepasst. Für diese Anpassung werden die Werte für die Ausgangskonzentration von Bor (C_{0B}) kontinuierlich variiert. Das Ergebnis dieser Optimierung ist ein Wert für die Ausgangskonzentration C_{0P} , für den die Abweichung zwischen den vorgegebenen und berechneten Basiswiderständen der verwendeten Messpunkte für den vorgegebenen Wert von C_{0B} minimal ist. Die Qualität der Anpassung wird dabei durch den χ^2 Wert widerspiegelt:

$$\chi^2 = \sum_i (\rho_{sim,i} - \rho_{mess,i})^2 / \rho_{mess,i} \quad (4-4)$$

Für die Ausgangskonzentration C_{OB} wurden Werte zwischen $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ und $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ verwendet, da dieser Bereich sowohl die Beschreibung von sehr schwach kompensierten als auch sehr stark kompensierten Kristallen zulässt. Die erhaltenen Werte für C_{OP} und χ^2 werden, wie in Abbildung 4-12 dargestellt, als Funktion der vorgegebenen Werte für C_{OB} in zwei getrennten Graphen übereinander dargestellt. Der Datenpunkt im C_{OB} - C_{OP} -Graph, für den der χ^2 -Wert minimal ist, entspricht der gesuchten Lösung für die Ausgangskonzentrationen. Diese Lösung kann als eindeutig angesehen werden, wenn die χ^2 -Kurve im betrachteten Bereich ein globales Minimum aufweist. Die beschriebene Anpassung wird für verschiedene Kombinationen von zwei, drei und mehr als sechs Messpunkten durchgeführt, so dass der Einfluss der Position und der Anzahl der Messpunkte auf die Genauigkeit der Lösung ermittelt werden kann.

4.6.1.1 Bestimmung aus zwei Messpunkten

Um zu überprüfen, ob die Bestimmung der Ausgangskonzentration für Bor und Phosphor in der Schmelze aus nur zwei Messpunkten des Basiswiderstandes eindeutig möglich ist, wird die oben beschriebene Anpassung des Basiswiderstandsmodells aus Gleichung (4-3) durchgeführt und die χ^2 -Kurven der einzelnen Kombinationen miteinander verglichen. Für die Anpassung wird C_{OB} kontinuierlich in dem angegebenen Bereich vergrößert und der zugehörige C_{OP} -Wert bestimmt.

Um den Einfluss der Position der Messpunkte im Kristall auf die Eindeutigkeit und Genauigkeit des Ergebnisses zu ermitteln, werden aus den insgesamt 21 möglichen Kombinationen der Messpunkte aus Tabelle 4-4 sieben qualitativ unterschiedliche Kombinationen ausgewählt – es sind 15 mögliche Kombinationen, wenn der unvollständig gemessene siebte Messpunkt weggelassen wird, was bei der Simulation basierend auf zwei Messpunkten zur Verbesserung der Qualität getan wird. Die ausgewählten Kombinationen lassen sich in die folgenden Kategorien unterteilen:

- *Kategorie 1*, Messpunkte 1+3: Beide Messpunkte stammen aus dem ersten Drittel des Kristalles, in dem der Basiswiderstandsverlauf flach ist (s. Abbildung 3-1).
- *Kategorie 2*, Messpunkte 2+4, 2+5, 2+6: Der erste Messpunkt stammt aus dem flachen Bereich des Basiswiderstandes bis 35 % Abstand vom Seed und der zweite Messpunkt aus dem Anstieg des Basiswiderstandes, der mit zunehmender Kristallposition stärker wird.
- *Kategorie 3*, Messpunkte 4+5, 4+6, 5+6: Beide Messpunkte stammen aus dem Anstieg des Basiswiderstandes, der den Umschlagspunkt der Dotierung markiert.

Für jede verwendete Kombination der Messpunkte aus Tabelle 4-4 entsteht ein von C_{0B} abhängiges Kurvenpaar mit (a) einer C_{0P} -Kurve und einer (b) χ^2 -Kurve. Diese Kurvenpaare sind für alle sieben Messpunktkombinationen in Abbildung 4-12 dargestellt:

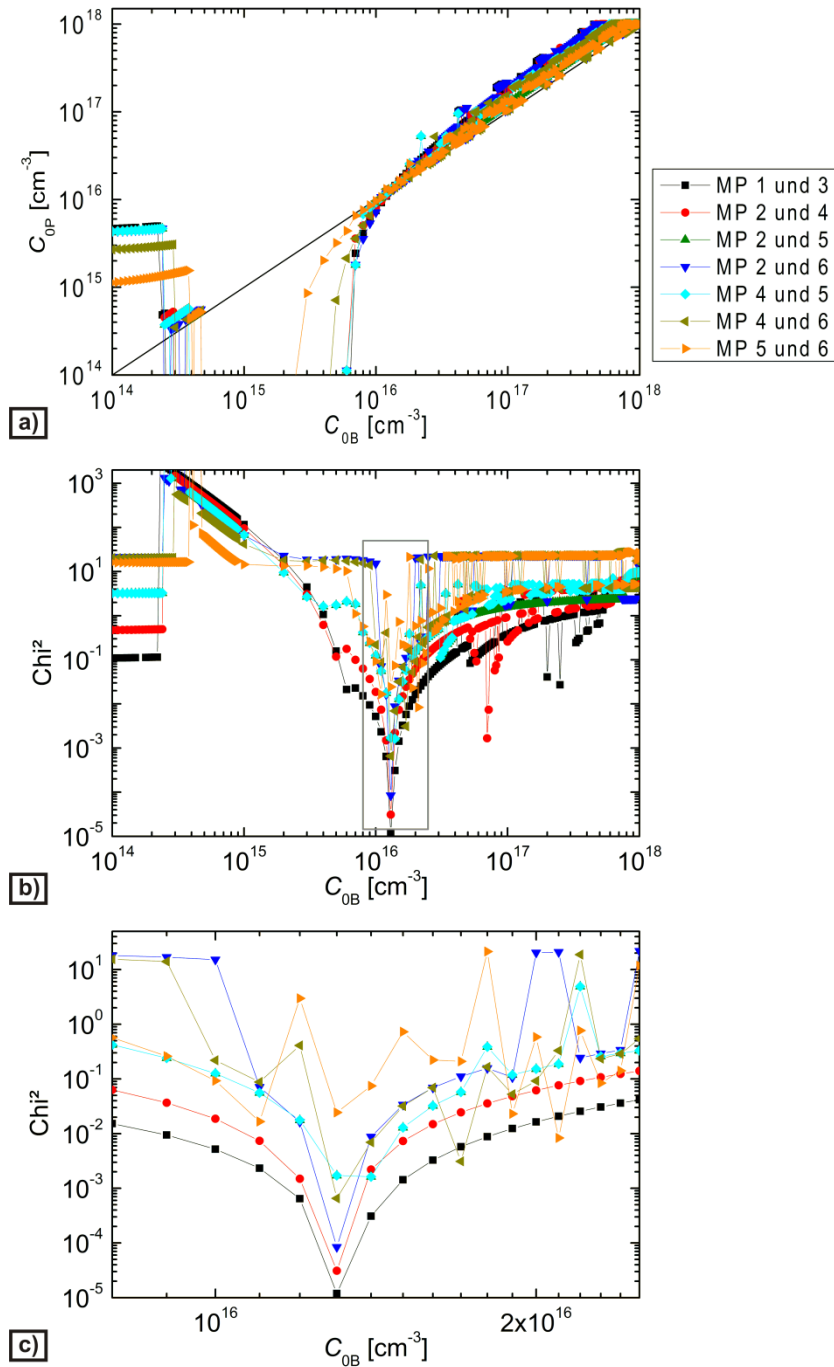


Abbildung 4-12: Ergebnisse der Least-Square-Anpassung des positionsabhängigen Basiswiderstandsmodells aus Gl. (4-3) an verschiedene Kombinationen von zwei Messpunkten aus Tabelle 4-4 bei fester aber kontinuierlich variierender Ausgangskonzentration C_{0B} von Bor: (a) Ausgangskonzentration von C_{0P} von Phosphor und (b) χ^2 der Least-Square-Anpassung als Funktion von C_{0B} , (c) Vergrößerung des grau markierten Bereiches der χ^2 -Kurve in (b).

Der Vergleich der Kurven der verschiedenen Kombinationen von je zwei Messpunkten zeigt, dass im Bereich von $C_{0B} < 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ sich Unterschiede in den bestimmten C_{0P} -Werten ergeben. Je näher die beiden verwendeten Messpunkte beieinander liegen, desto niedrigere Werte ergeben sich für C_{0P} im Bereich von $C_{0B} < 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ und desto höhere im Bereich von $1 \times 10^{15} < C_{0B} < 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Das absolute Minimum in der χ^2 -Kurve ist für alle betrachteten Kombinationen vergleichbar und liegt bei $C_{0B} = (1,3-1,4) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Der zugehörige Wert für die Ausgangskonzentration von Phosphor ist $C_{0P} = (1,26-1,42) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Diese Werte stimmen sehr gut mit den aus den ICP-MS Messungen am Wafer bestimmten Werten von $C_{0B} = 1,41 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ und $C_{0P} = 1,34 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ und den durch Anpassung an die gemessenen Nettodotierstoffkonzentrationen bestimmten Werten von $C_{0B} = 1,32 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ und $C_{0P} = 1,26 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ für die Ausgangskonzentrationen überein.

Für die verschiedenen Kombinationen der Messpunkte aus den drei betrachteten Kategorien zeigen sich folgende Effekte:

- *Kategorie 1:* Für die Anpassung basierend auf den Messpunkten 1 und 3 ergibt sich ein deutliches Minimum. Aufgrund der relativ kleinen Unterschiede zwischen den Basiswiderständen dieser zwei Messpunkte bilden sich im Bereich von $C_{0B} = (2-2,5) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ noch zwei weitere Minima aus, jedoch mit deutlich höheren χ^2 -Werten.
- *Kategorie 2:* Für die Kurven basierend auf den Messpunkten 2+5 und 2+6 bildet sich jeweils nur ein eindeutiges Minimum in der χ^2 -Kurve aus. Für die Kurve basierend auf den Messpunkten 2+4 findet sich jedoch ein weiteres Minimum bei $C_{0B} = 7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Während sich die Basiswiderstandswerte der Messpunkte 2 und 5 bzw. 6 deutlich unterscheiden, sind sich die Werte der Messpunkte 2 und 4 noch relativ ähnlich. Obwohl der Messpunkt 4 schon im ansteigenden Bereich des Basiswiderstandes liegt, ist der Anstieg hier noch nicht so stark, dass die Messpunktkombination 2+4 vermutlich noch in die Kategorie 1 gezählt werden könnte.
- *Kategorie 3:* Während für die Messpunkte 4+5 ein eindeutiges Minimum in der χ^2 -Kurve vorliegt, ist dies für die anderen beiden Messpunktkombinationen nicht der Fall. Die Kombination der Messpunkte 4+6 weist ein weiteres deutlich ausgeprägtes Minimum bei $C_{0B} = 1,7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ auf und aus den Daten der Messpunkte 5+6 lässt sich gar kein eindeutiges Minimum extrahieren.

Der Vergleich der drei Kategorien untereinander zeigt deutlich, dass die Eindeutigkeit der Lösung mit zunehmender Distanz der Wafer bei gleichzeitig zunehmender Änderung im Basiswiderstand steigt. Aus dem Vergleich der Kurven der Messpunkte 2+4 und 4+5, deren Abstand im Kristall zueinander vergleichbar ist, wird deutlich, dass ein starker Unterschied in den gemessenen Basiswiderständen zur Eindeutigkeit der Lösung beiträgt.

Aus der Position der Hauptminima (HM) und Nebenminima (NM) der χ^2 -Kurven in Abbildung 4-12b, lassen sich aus Abbildung 4-12a die zu den abgelesenen C_{0B} -Werten zugehörigen C_{0P} -Werte auslesen. Der Vergleich der an den Wafern gemessenen Basiswiderstände im Kristall P1 (aus Abbildung 3-1) mit den Basiswiderständen, die auf diesen Paaren der Ausgangskonzentration C_{0B} und C_{0P} basierend mit Gleichung (4-3) über den Kristall berechnet wurden, ist in Abbildung 4-13 dargestellt.

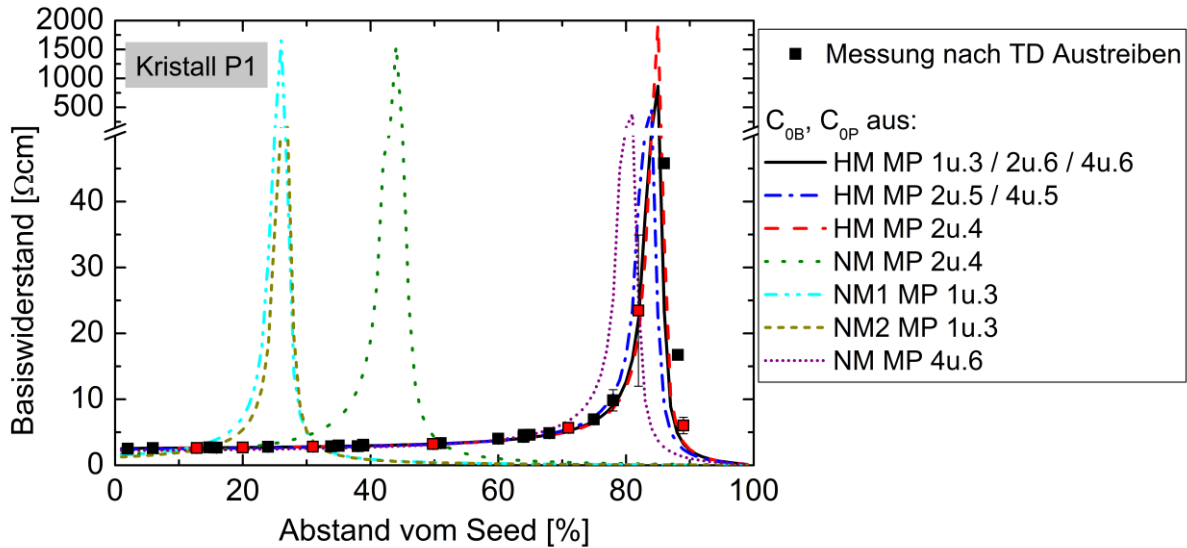


Abbildung 4-13: Basiswiderstände des Kristalls P1 in Abhängigkeit von der Kristallposition: (i) gemessen nach Austreiben der thermischen Donatoren mittels induktivem Messgerät und (ii) berechnet über Gl. (4-3) aus den verschiedenen Ausgangskonzentrationspaaren C_{0B} und C_{0P} , die sich anhand der Minima der χ^2 -Kurven aus Abbildung 4-12 ergeben haben. Die Messpunkte aus Tabelle 4-4 sind rot markiert.

Aus Abbildung 4-13 ist eindeutig zu erkennen, dass sämtliche Ausgangskonzentrationspaare, die auf Nebenminima beruhen, nicht für die Beschreibung des Kristalls P1 und damit nicht für die Bestimmung der Materialparameter Dotierstoffkonzentration, Mobilität und Basiswiderstand geeignet sind. Die für die Beschreibung des Kristalls P1 am besten geeigneten Ausgangskonzentrationspaare liefern die Messpunktombinationen 1+3, 2+6, 4+6 und 2+4. Dies zeigt, dass ein möglichst großer Abstand zwischen den verwendeten Basiswiderstandsmessungen für die Genauigkeit des Ergebnisses entscheidend ist. Die aus diesen Messpunktombinationen resultierenden Ausgangskonzentrationen in der Schmelze sind $C_{0B} = 1,3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ und $C_{0P} = 1,27 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, was nahezu identisch ist mit den aus der Anpassung an die Nettodotierstoffkonzentration ermittelten Ausgangskonzentrationen von $C_{0B} = 1,32 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ und $C_{0P} = 1,26 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

4.6.1.2 Bestimmung aus drei Messpunkten

Für die Bestimmung der Ausgangskonzentrationspaare basierend auf drei Messpunkten wurde nun ebenfalls der Messpunkt 7 verwendet, da durch die Verwendung von drei Messpunkten der Einfluss der unvollständigen Basiswiderstandsmessung reduziert wird. Die verschiedenen Kombinationen der Messpunkte lassen sich erneut in Kategorien einteilen:

- *Kategorie 1*, Messpunkte 1+2+3: Alle drei Messpunkte stammen aus dem ersten Drittel des Kristalles, in dem der Basiswiderstandsverlauf flach ist (s. Abbildung 3-1).
- *Kategorie 2*, Messpunkte 2+3+4, 2+3+5, 2+3+6: Die ersten beiden Messpunkte stammen aus dem flachen Bereich des Basiswiderstandes bis 35 % Abstand vom Seed und der dritte Messpunkt aus dem Anstieg des Basiswiderstandes, der mit zunehmender Kristallposition stärker wird.
- *Kategorie 3*, Messpunkte 2+5+6, 3+4+5: Der erste Messpunkt stammt aus dem flachen Bereich des Basiswiderstandes bis 35 % Abstand vom Seed und die anderen beiden Messpunkte aus dem Anstieg des Basiswiderstandes, der mit zunehmender Kristallposition stärker wird, so dass der Einfluss des Basiswiderstandsunterschiedes untersucht werden kann im Vergleich zur Kategorie 2.
- *Kategorie 4*, Messpunkte 2+3+7, 3+5+7, 5+6+7: Ein Messpunkt stammt aus dem abfallenden Bereich des Basiswiderstandes hinter dem Umschlagpunkt, während die anderen Messpunkte sich folgendermaßen aufteilen: (i) beide Messpunkte aus dem flachen Bereich des Basiswiderstandes, (ii) ein Messpunkt aus dem flachen Bereich und einer aus dem Anstieg, (iii) beide Messpunkte aus dem Anstieg.

Die durch die Anpassung entstehenden Kurvenpaare sind für alle neun verwendeten, in die vier Kategorien eingeteilten, Messpunktkombinationen in Abbildung 4-14 dargestellt.

Für die meisten untersuchten Kombinationen aus drei Messpunkten der Tabelle 4-4 ergibt sich ein Minimum in der χ^2 -Kurve ungefähr bei der gleichen Position wie in Abbildung 4-12b. Eine genaue Analyse der χ^2 -Kurven basierend auf den vier Kategorien, in die die Messpunktkombinationen aufgeteilt wurden, wird im Anschluss an Abbildung 4-14 durchgeführt.

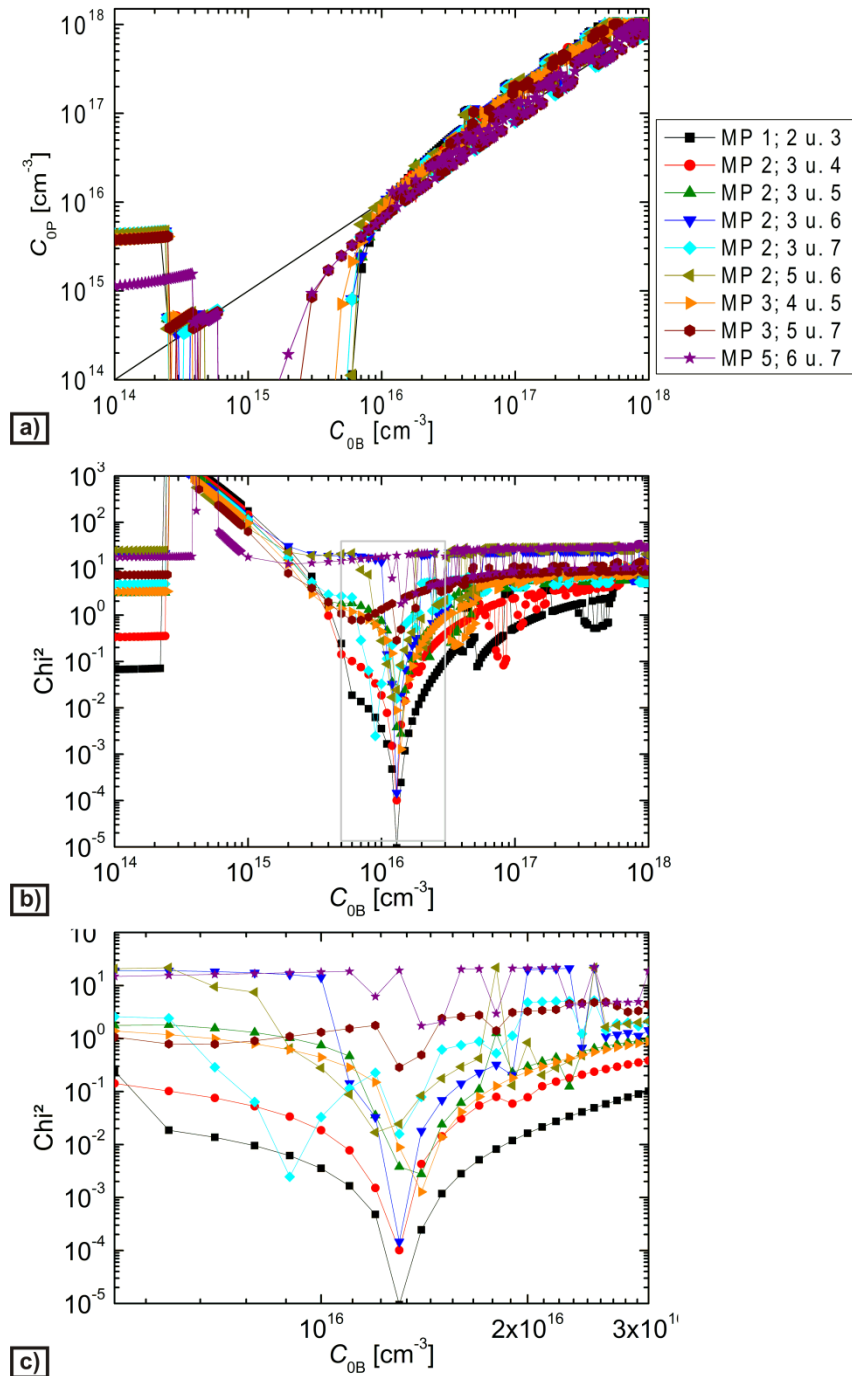


Abbildung 4-14: Ergebnisse der Least-Square-Anpassung des positionsabhängigen Basiswiderstandsmodells aus Gl. (4-3) an verschiedene Kombinationen von drei Messpunkten aus Tabelle 4-4 bei fester aber kontinuierlich variierender Ausgangskonzentration C_{OB} von Bor: (a) Ausgangskonzentration von C_{OP} von Phosphor und (b) χ^2 der Least-Square-Anpassung als Funktion von C_{OB} , (c) Vergrößerung des grau markierten Bereiches der χ^2 -Kurve in (b).

- *Kategorie 1:* Für die Anpassung basierend auf den Messpunkten 1+2+3 ergibt sich ein deutliches Minimum. Im Gegensatz zu der Anpassung basierend auf nur zwei Messpunkten aus diesem Kristallbereich ist nun kein relevantes zweites Minimum in der χ^2 -Kurve zu beobachten.

- *Kategorie 2:* Für die Kurven basierend auf den Messpunkten 2+3+4 und 2+3+6 bildet sich jeweils nur ein eindeutiges Minimum in der χ^2 -Kurve aus. Für die Kurve basierend auf den Messpunkten 2+3+5 findet sich jedoch ein weiteres Minimum bei $C_{0B} = 2,3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, dessen χ^2 Wert jedoch deutlich größer ist als der des Hauptminimums. Das Ergebnis ist vergleichbar zu dem der Kategorie 2 aus der Untersuchung mit zwei Messpunkten, bei der je ein Wafer aus dem vorderen und hinteren Kristallbereich verwendet wurde. Der Vergleich der Kategorie 2 für zwei bzw. drei Messpunkte zeigt, dass die Verwendung von zwei Wafern aus dem vorderen Kristallbereich auf die Genauigkeit und Eindeutigkeit des Ergebnisses keinen Einfluss hat im Vergleich zu nur einem Wafer aus diesem Bereich.
- *Kategorie 3:* Während für die Messpunkte 3+4+5 ein eindeutiges Minimum in der χ^2 -Kurve vorliegt, ist dies für die Messpunkte 2+5+6 nicht der Fall. Für diese Kombination wird ein weiteres Minimum bei $C_{0B} = 1,9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ beobachtet. Durch die zusätzliche Verwendung eines Messpunktes aus dem vorderen Kristallbereich wurde die Genauigkeit und vor allem die Eindeutigkeit des Ergebnisses verbessert im Vergleich zur reinen Verwendung von zwei Messpunkten aus dem hinteren Kristallbereich. Z.B. konnte für die Messpunkte 5+6 alleine gar kein eindeutiges Minimum gefunden werden, jedoch durch die zusätzliche Nutzung des Messpunktes 2 wurde die Anzahl der Minima auf zwei reduziert.
- *Kategorie 4:* Unter Verwendung des Messpunktes 7, der nach dem Umschlagspunkt lokalisiert ist, ergibt sich für keine der Messpunktkombinationen ein eindeutiges Ergebnis. Für die Messpunkte 2+3+7 liegt das Hauptminimum bei $C_{0B} = 0,9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, während das Nebenminimum bei $C_{0B} = 1,3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ zu finden ist. Vermutlich sind die Basiswiderstände der Messpunkte 2+3 für eine eindeutige Bestimmung zu ähnlich, denn für die Messpunkte 3+5+7 liegt das insgesamt eher schwach ausgeprägte Hauptminimum bei $C_{0B} = 1,3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, während ein noch schwächeres Minimum bei $C_{0B} = 1,8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ zu finden ist. Für die Messpunkte 5+6+7, die genau den Umschlagsbereich des Kristalles darstellen, konnte kein eindeutiges Minimum identifiziert werden.

Während für zwei Messpunkte die eindeutigsten Ergebnisse in der χ^2 -Kurve für die Messpunktkombinationen beobachtet wurden, bei der die Messpunkte möglichst großen Abstand bei gleichzeitig großem Basiswiderstandsunterschied aufwiesen, zeigt sich für die Bestimmung der Ausgangskonzentrationen basierend auf drei Messpunkten ein anderes Ergebnis: Die χ^2 -Kurven mit der besten Eindeutigkeit für die Bestimmung des Minimums sind diejenigen, deren Messpunkte benachbart sind, wie für die Kombinationen der Messpunkte 1+2+3, 2+3+4 und 3+4+5. Alternativ muss eine vergleichbare Kombination zu der Untersuchung auf zwei Messpunkten vorliegen, z.B. indem zwei der Messpunkte benachbart aus

dem ersten Teil des Kristalles stammen und der dritte Messpunkt von möglichst weit aus dem Basiswiderstandsanstieg, wie bei der Kombination der Messpunkte 2+3+6.

Aus der Position der Hauptminima (HM) und Nebenminima (NM) der χ^2 -Kurven in Abbildung 4-14b wurden ebenfalls aus Abbildung 4-14a die zu den abgelesenen C_{0B} -Werten zugehörigen C_{0P} -Werte ausgelesen. Der Vergleich der an den Wafern gemessenen Basiswiderstände im Kristall P1 (aus Abbildung 3-1) mit den Basiswiderständen, die auf diesen Paaren der Ausgangskonzentration C_{0B} und C_{0P} basierend mit Gleichung (4-3) und drei Messpunkten über den Kristall berechnet wurden, ist in Abbildung 4-15 dargestellt.

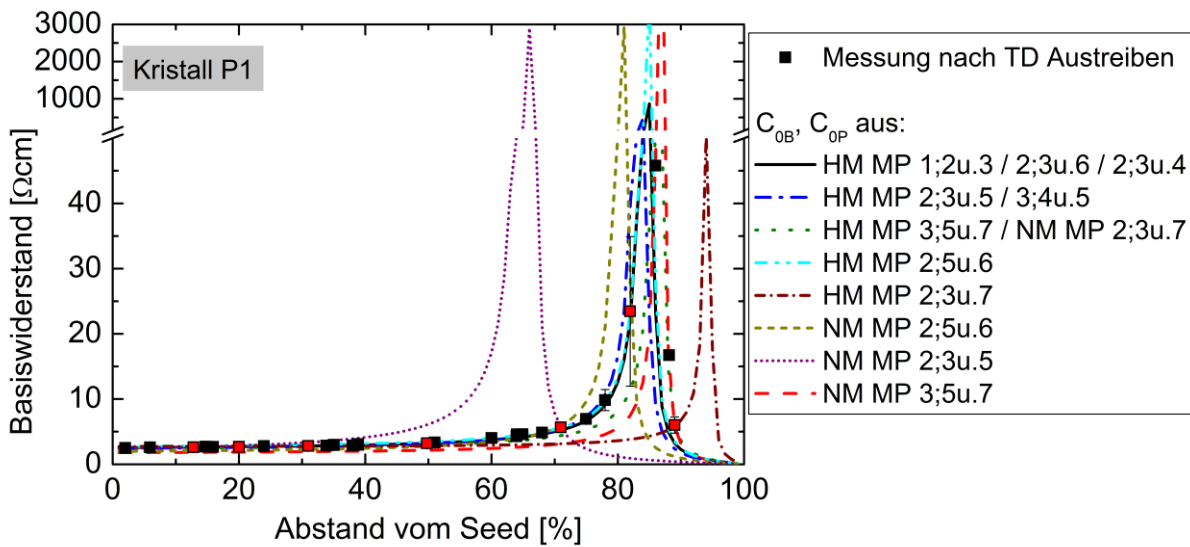


Abbildung 4-15: Basiswiderstände des Kristalls P1 in Abhängigkeit von der Kristallposition: (i) gemessen nach Austreiben der thermischen Donatoren mittels induktivem Messgerät und (ii) berechnet über Gl. (4-3) aus den verschiedenen Ausgangskonzentrationspaaren C_{0B} und C_{0P} , die sich anhand der Minima der χ^2 -Kurven aus Abbildung 4-14 ergeben haben. Die Messpunkte aus Tabelle 4-4 sind rot markiert.

Abbildung 4-15 zeigt ein differenzierteres Bild als der Vergleich basierend auf zwei Messpunkten in Abbildung 4-13. Es zeigt sich, dass sämtliche Basiswiderstandsverläufe mit Ausgangskonzentrationspaaren, die mittels des Messpunktes 7 bestimmt wurden, nicht zum gemessenen Basiswiderstandsverlauf passen. Vermutlich ist dies eine Folge der ungenauen Bestimmung des Basiswiderstandes an diesem Wafer. Wie für die Bestimmung basierend auf zwei Messpunkten kann auch keine Übereinstimmung für die Basiswiderstandsverläufe basierend auf den Nebenminima (NM) mit den gemessenen Werten beobachtet werden. Gute Übereinstimmungen finden sich für folgende Messpunkt-kombinationen: 1+2+3, 2+3+6, 2+3+4, 2+5+6, 2+3+5, 3+4+5, wobei die Genauigkeit größer ist für die Kombinationen, für die nicht der Messpunkt 5 verwendet wurde. Es ergeben sich zwei verschiedene Ausgangskonzentrationspaare für die Kombinationen ohne Messpunkt 5: $C_{0B} = 1,3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ und $C_{0P} = 1,27 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, wie schon mittels zwei Messpunkten bestimmt, und $C_{0B} = 1,2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ und $C_{0P} = 1,17 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Während das erst genannte Paar zu den Ergebnissen basierend auf

den gemessenen Nettodotierstoffkonzentrationen passt, ist das zweite Paar eine für den Kristall P1 in diesem Kapitel bisher noch nicht vorgekommene Kombination. Ohne zusätzliche Messungen ist es aber nur anhand des Basiswiderstandes nicht möglich zu entscheiden, welches der Paare eine genauere Beschreibung des Kristalles ermöglicht. Über den Vergleich mit den gemessenen Nettodotierstoffkonzentrationen aus Abbildung 4-4 lässt sich eindeutig entscheiden, welches der Paare den Kristall besser beschreibt. Der Vergleich ist in Abbildung 4-16 dargestellt.

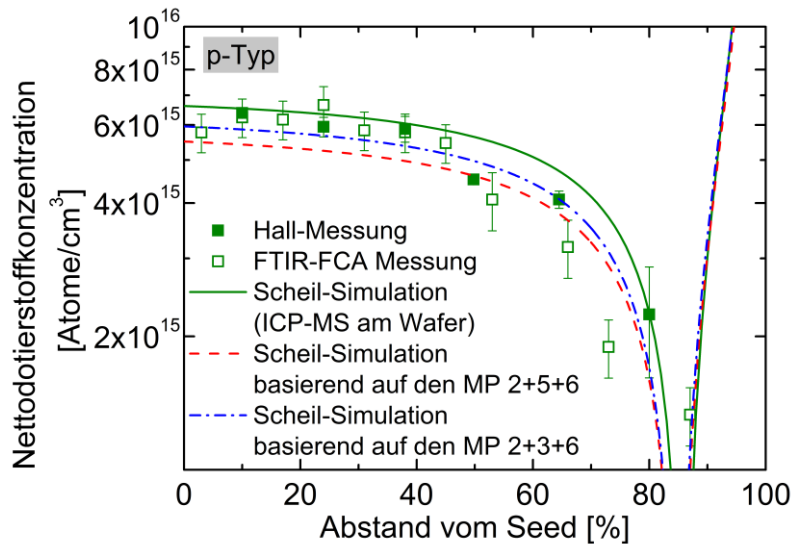


Abbildung 4-16: Nettodotierstoffkonzentrationen des Kristall P1 in Abhängigkeit der Kristallposition: (i) Messwerte aus Hall- und FTIR-FCA Messungen aus Abbildung 4-4, (ii) Scheil-Simulation basierend auf den ICP-MS Messungen am Wafer aus Abbildung 4-4 und (iii) Scheil-Simulationen basierend auf den aus dem Basiswiderstand von drei Messpunkten bestimmten Ausgangskonzentrationen für C_{0B} und C_{0P} .

Der Vergleich mit den Messpunkten zeigt eindeutig, dass die Ausgangskonzentrationen $C_{0B} = 1,3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ und $C_{0P} = 1,27 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ basierend auf den Messpunkten 1+2+3, 2+3+6 oder 2+3+4 die beste Übereinstimmung mit den gemessenen Nettodotierstoffkonzentrationen liefert.

4.6.1.3 Bestimmung aus mindestens sechs Messpunkten

Da je nach Wahl der drei Messpunkte diese Anzahl nicht ausreicht, um ein eindeutiges Ergebnis für die Ausgangskonzentrationen zu liefern ohne zusätzliche Messungen erforderlich zu machen, wird im nächsten Schritt die Anzahl der Messpunkte deutlich erhöht. Für den Versuch einer genaueren Bestimmung des Ausgangskonzentrationspaares werden vier verschiedene Messpunktkombinationen verwendet:

- (i) Alle sieben Messpunkte aus Tabelle 4-4 werden verwendet.
- (ii) Nur die Messpunkte 1-6 aus Tabelle 4-4 werden verwendet.
- (iii) Alle Messwerte nach Austreiben der thermischen Donatoren aus Abbildung 3-1 werden verwendet. (30 Messpunkte)
- (iv) Nur vollständig gemessene Wafer nach Austreiben der thermischen Donatoren aus Abbildung 3-1 werden verwendet. (26 Messpunkte)

Die Kurvenpaare der vier verschiedenen Kombinationen an Messpunkten sind in Abbildung 4-18 dargestellt.

Es zeigt sich, dass für die Kombinationen (ii) und (iv), bei denen alle Wafer vollständig gemessen wurden, die Eindeutigkeit des Ergebnisses am besten ist, gefolgt von der Kombination aus allen sieben Messpunkten. Die schlechteste Eindeutigkeit mit zwei fast vergleichbaren Minima in der χ^2 -Kurve weist die Anpassung an alle Messwerte nach Austreiben der thermischen Donatoren auf, die im Umschlagsbereich nicht vollständig gemessene Wafer enthält, wodurch es zu einem weniger eindeutigen Ergebnis kommt. Basierend auf den Ergebnissen der Least-Square-Anpassung der Kombinationen (i), (ii) und (iv) ergeben sich Ausgangskonzentrationen von $C_{0B} = 1,3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ und $C_{0P} = 1,27 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, während die Kurve basierend auf den 30 Messpunkten zusätzlich noch die Ausgangskonzentrationen $C_{0B} = 1,3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ und $C_{0P} = 1,26 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ aus dem Hauptmaximum und $C_{0B} = 1,6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ und $C_{0P} = 1,54 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ aus dem Nebenmaximum liefert.

Der Vergleich der gemessenen und simulierten Basiswiderstandsverläufe ist in Abbildung 4-17 dargestellt.

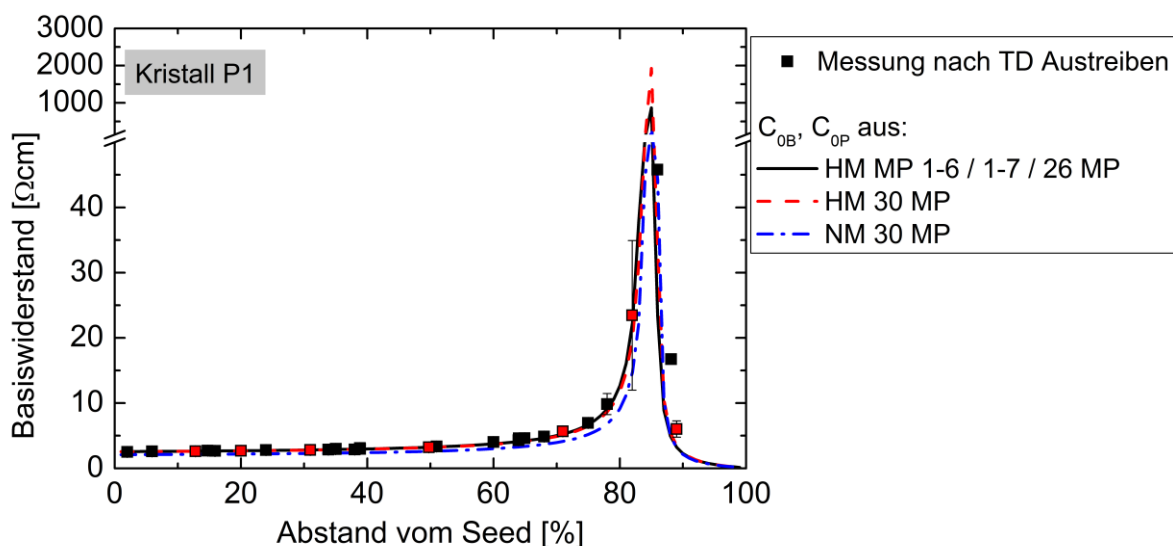


Abbildung 4-17: Basiswiderstände des Kristalls P1 in Abhängigkeit von der Kristallposition: (i) gemessen nach Austreiben der thermischen Donatoren mittels induktivem Messgerät und (ii) berechnet über Gl. (4-3) aus den verschiedenen Ausgangskonzentrationspaaren C_{0B} und C_{0P} , die sich anhand der Minima der χ^2 -Kurven aus Abbildung 4-18 ergeben haben. Die Messpunkte aus Tabelle 4-4 sind rot markiert.

Der Vergleich zeigt, dass beide Ausgangskonzentrationen basierend auf den Hauptmaxima eine sehr gute Übereinstimmung mit den gemessenen Werten zeigen, während die Kurve basierend auf dem Nebenminimum im Bereich 60-70 % Abstand vom Seed von den gemessenen Werten abweicht.

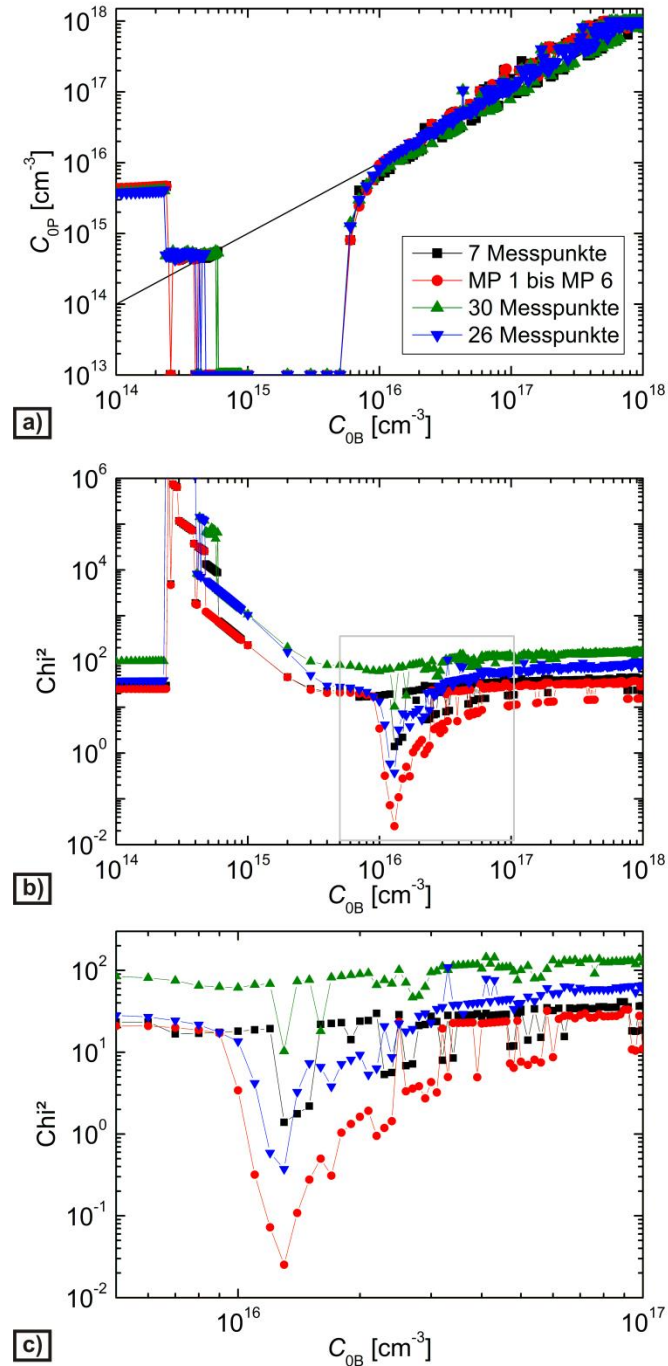


Abbildung 4-18: Ergebnisse der Least-Square-Anpassung des positionsabhängigen Basiswiderstandsmodells aus Gl. (4-3) an verschiedene Kombinationen von Messpunkten bei fester aber kontinuierlich variierender Ausgangskonzentration C_{0B} von Bor: (a) Ausgangskonzentration von C_{0P} von Phosphor und (b) χ^2 der Least-Square-Anpassung als Funktion von C_{0B} , (c) Vergrößerung des grau markierten Bereiches der χ^2 -Kurve in (b).

Die Ergebnisse der Untersuchung zur Bestimmung der Ausgangskonzentrationen C_{0B} und C_{0P} in der Schmelze anhand verschiedener Anzahlen von Messpunkten im Kristall P1 zeigen:

- Je nach Wahl der Messpunkte ist es schon mit der Bestimmung des Basiswiderstandes von nur zwei Wafern an relativ weit voneinander entfernten Positionen im Kristall möglich, die Ausgangskonzentrationen C_{0B} und C_{0P} und damit die Materialparameter Dotierstoffkonzentration, Mobilität und Basiswiderstand über den Kristall zu bestimmen.
- Eine eindeutige Bestimmung der Ausgangskonzentrationen C_{0B} und C_{0P} ist gegeben, wenn eine größere Anzahl (hier mind. 6) Messpunkte für die Bestimmung verwendet werden.
- Die Eindeutigkeit und Genauigkeit der Bestimmung ist abhängig von der Genauigkeit der zugrundeliegenden Basiswiderstandsmessungen.

4.6.2 Bestimmung der Ausgangskonzentrationen für den Kristall N1

Wie in Abschnitt 4.6.1 für den Kristall P1 durchgeführt, werden nun die Ausgangskonzentrationen C_{0B} und C_{0P} in der Schmelze für den Kristall N1 bestimmt. Für die Bestimmung werden die in Abbildung 3-1 dargestellten Messwerte des Basiswiderstandes nach Austreiben der thermischen Donatoren verwendet. Vier Anpassungen basierend auf einer unterschiedlichen Auswahl der Messwerte wurden durchgeführt:

- (i) Alle Messwerte aus Abbildung 3-1 wurden verwendet.
- (ii) Alle Messwerte aus Abbildung 3-1 bis auf den Messwert bei 17 % Abstand vom Seed wurden verwendet, da dieser ein Ausreißer im kontinuierlichen Abfall des Basiswiderstandes nach dem Umschlagspunkt ist.
- (iii) Alle Messwerte aus Abbildung 3-1 bis auf den Messwert bei 6 % Abstand vom Seed wurden verwendet, da dieser Messwert mitten im Umschlagspunkt liegt und daher nicht vollständig gemessen wurde.
- (iv) Alle Messwerte aus Abbildung 3-1 bis auf die Messwerte bei 6 % und 17 % Abstand vom Seed wurden verwendet.

Die Kurvenpaare der vier Anpassungen sind in Abbildung 4-19 dargestellt. Es zeigt sich, dass die Messungen, die den Messwert bei 6 % Abstand vom Seed enthalten (schwarze und rote Linien) kein Minimum in der χ^2 -Kurve ausbilden. Für die beiden χ^2 -Kurven, die nicht auf den Ergebnissen dieses Messwertes basieren, bildet sich ein Minimum aus bei $C_{0B} = 1,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ mit $C_{0P} = 3,69 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Diese Werte stimmen gut mit den Werten $C_{0B} = 1,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ und $C_{0P} = 3,6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ aus der Anpassung an die Nettodotierstoffkonzentration überein. Somit ist es auch für kompensiertes n-Typ Silicium möglich, die Ausgangskonzentrationen in der Schmelze und darüber die elektrischen Materialparameter über den kompletten Kristall zu bestimmen.

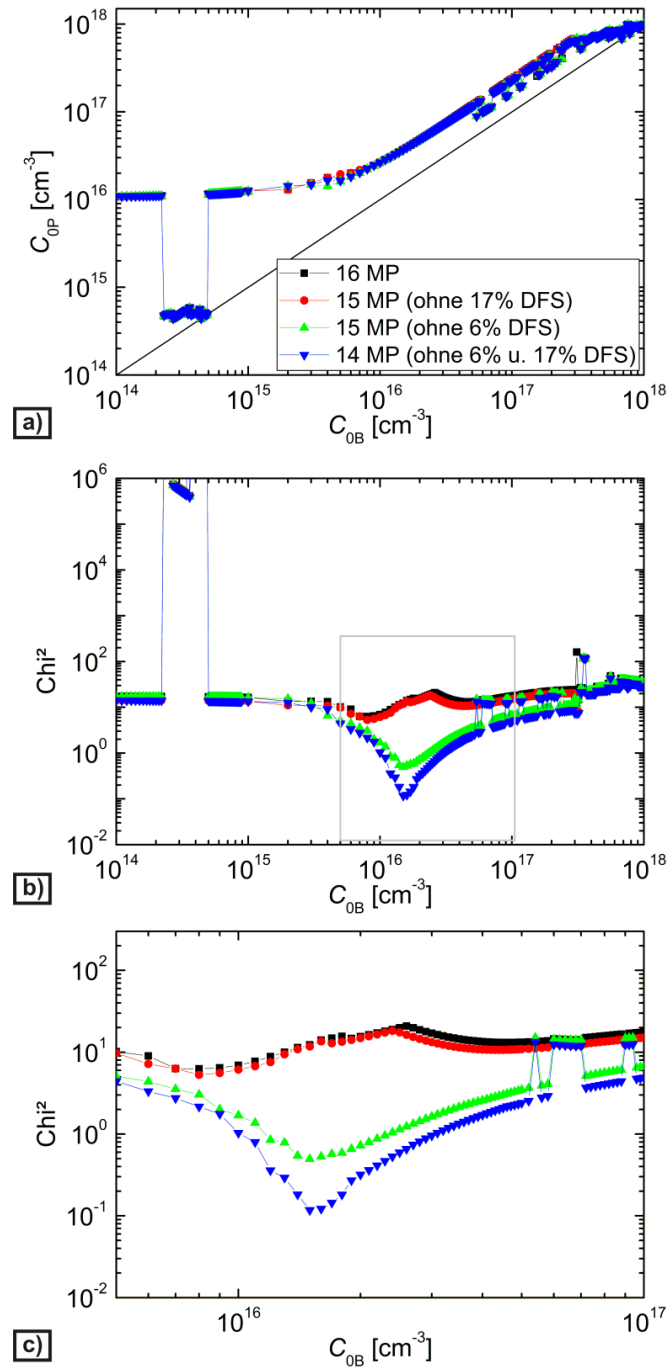


Abbildung 4-19: Ergebnisse der Least-Square-Anpassung des positionsabhängigen Basiswiderstandsmodells aus Gl. (4-3) an verschiedene Kombinationen von Messpunkten bei fester aber kontinuierlich variierender Ausgangskonzentration C_{0B} von Bor: (a) Ausgangskonzentration von C_{0P} von Phosphor und (b) χ^2 der Least-Square-Anpassung als Funktion von C_{0B} , (c) Vergrößerung des grau markierten Bereiches der χ^2 -Kurve in (b).

4.7 Einfluss hoher Dotierstoffkonzentrationen auf die einzelnen Bestimmungsmethoden

4.7.1 Bestimmung der Dotierstoffkonzentrationen

In den Abschnitten 4.2 bis 4.5 konnte gezeigt werden, dass es möglich ist normal dotierte kompensierte Kristalle von den Dotierstoffkonzentrationen über die Mobilität bis hin zum Basiswiderstand konsistent zu beschreiben, wenn geeignete Messungen der Dotierstoffkonzentrationen die Grundlage bilden. Ob eine Messung der Dotierstoffkonzentrationen aber auch ausreichend ist für eine genaue Beschreibung von Kristallen mit erhöhten Dotierstoffkonzentrationen von $> 1 \times 10^{17}$ Atomen/cm³ soll anhand des Kristalls N2, der trotz Kompensation Basiswiderstandswerte von $< 0,5 \Omega\text{cm}$ erreicht, überprüft werden. Zur Bestimmung der Dotierstoffkonzentration im fertigen Kristall wurden über die Kristalllänge verteilt an fünf Wafern des Kristalls N2 „Glow discharge mass spectrometry“ (GDMS) Messungen und an zwei Wafern ICP-MS Messungen durchgeführt. Zusätzlich wurde aus den Messergebnissen der GDMS Messungen, wie in Abschnitt 4.2 beschrieben, die Ausgangskonzentration der Dotierstoffe in der Siliciumschmelze bestimmt und damit mittels Scheil-Gleichung die Verteilung der Dotierstoffkonzentrationen über die Kristalllänge simuliert. Die Messwerte der ausgewählten Wafer und die daraus berechnete Dotierstoffverteilung über den Kristall (durchgezogene Linien) werden in Abbildung 4-20 mit der Dotierstoffverteilung verglichen, die sich aus den Ausgangskonzentrationen ergeben, die vom Kristallhersteller übermittelt wurden (gestrichelte Linien).

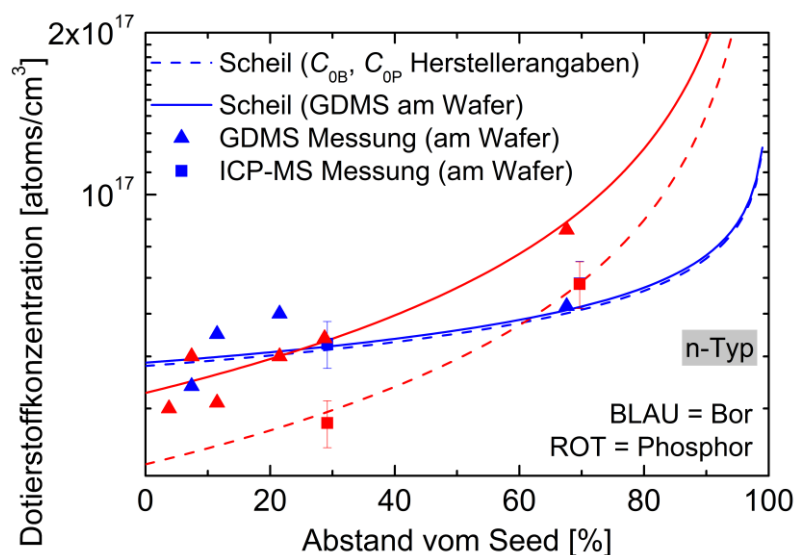


Abbildung 4-20: Vergleich von mittels GDMS Messungen (Dreiecke) und ICP-MS Messungen (Quadrate) am Wafer bestimmten Dotierstoffkonzentrationen mit der Scheil-Simulation basierend auf den Angaben des Herstellers zu den Ausgangskonzentrationen (gestrichelte Linien) und den aus den GDMS Messungen bestimmten Ausgangskonzentrationen (durchgezogene Linien) für den Kristall N2.

Der Vergleich beider Messmethoden zeigt, dass für die Borkonzentration vergleichbare Ergebnisse erzielt wurden. Für die Phosphorkonzentration dagegen wurden mittels GDMS höhere Werte als mittels ICP-MS gemessen. Da es schon bei dem n-Typ Kristall N1 zu Problemen bei der Bestimmung der Phosphorkonzentration gekommen war, indem nur eine von drei Messungen verwendbare Ergebnisse geliefert hat und dies auch bei diesem Kristall wieder aufgetreten ist, kann davon ausgegangen werden, dass die GDMS Messungen das vertrauenswürdiger Ergebnis liefern. Der Vergleich mit den Scheil-Simulationen basierend auf den Daten des Kristallherstellers zeigt, dass die am Wafer gemessenen Borkonzentrationen vergleichbar sind mit den Werten, die vom Kristallhersteller bereitgestellt wurden. Dies wird daraus ersichtlich, dass beide Scheil-Simulationen nahezu gleiche Ergebnisse liefern. Für Phosphor sieht die Situation komplett anders aus. Während die Messergebnisse der ICP-MS Messung zu der Scheil-Simulation basierend auf den Daten des Kristallherstellers passen, liegen die Werte der GDMS Messung deutlich höher. Aufgrund der beobachteten Unsicherheiten der ICP-MS Messung ist zu vermuten, dass die GDMS Messungen eine realistischere Beschreibung der Phosphorkonzentration liefern. Dies kann anhand der Nettodotierstoffkonzentration überprüft werden.

4.7.2 Bestimmung der Nettodotierstoffkonzentration

Der Verlauf der Nettodotierstoffkonzentration kann zum einen mit direkt gemessenen Nettodotierstoffkonzentrationen verglichen werden und zum anderen kann die Position des Umschlagspunktes im Verlauf der Nettodotierstoffkonzentration mit der des Basiswiderstandsverlaufs verglichen werden. Zur Bestimmung der Nettodotierstoffkonzentration wurden an Probenstücken von fünf Positionen aus dem Sideboard FTIR-FCA Messungen und an vier Wafern Hall-Messungen durchgeführt. Diese gemessenen Nettodotierstoffkonzentrationen sind in Abbildung 4-21 im Vergleich zu den mittels Scheil-Simulation ermittelten Werten und dem Basiswiderstand dargestellt. Wie bei den Ergebnissen der FTIR-FCA Methode des Kristalls N1 (siehe Abschnitt 4.3) wurden die Messergebnisse dieser Methode mit dem Faktor 1,6 multipliziert, bevor sie für die Analyse verwendet wurden.

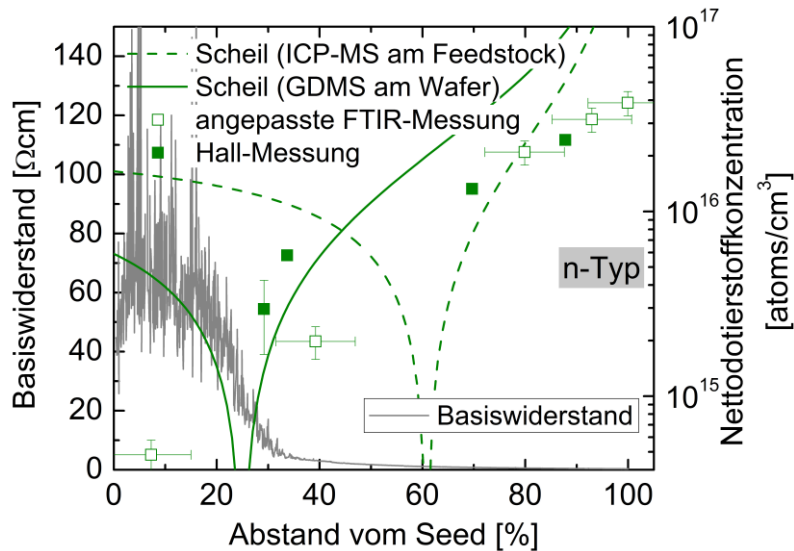


Abbildung 4-21: Vergleich der am Kristall N2 mittels FTIR-FCA Methode bzw. Hall-Messungen direkt gemessenen Nettodotierstoffkonzentrationen mit den Werten aus Scheil-Simulationen basierend auf den GDMS Messungen am Wafer bzw. auf den Angaben für die Ausgangskonzentration vom Kristallhersteller. Außerdem dargestellt ist der Basiswiderstandsverlauf gemessen an as-cut Wafern.

Aufgrund der nicht ausgetriebenen thermischen Donatoren hat der Basiswiderstandsverlauf keinen eindeutig lokalisierbaren Dotierumschlag sondern ein relativ breites Maximum. Insgesamt kann aber gesagt werden, dass der Umschlag der Dotierung bis zu einem Abstand von 30 % vom Seed definitiv erfolgt ist. Der Dotierumschlag bei der Scheil-Simulation basierend auf den GDMS-Messungen ist bei < 30 % Abstand vom Seed lokalisiert, während der Umschlagspunkt bei der Scheil-Simulation basierend auf den Herstellerangaben erst bei 60 % Abstand vom Seed ist. Anhand des Vergleiches der Position des Umschlagspunktes wird deutlich, dass der Verlauf der Nettodotierstoffkonzentration basierend auf den GDMS-Messungen eher der Realität entspricht.

Die mit beiden Methoden gemessenen Nettodotierstoffkonzentrationen stimmen im Bereich von 30 - 40 % Abstand vom Seed deutlich besser mit der Scheil-Simulation basierend auf den GDMS-Messungen am Wafer überein als mit der auf den Herstellerangaben basierenden Scheil-Simulation. Das Ergebnis der FTIR-FCA Methode bei ca. 10 % Abstand vom Seed liegt deutlich unterhalb der Simulationskurve, was auf die geringe Messgenauigkeit der FTIR-FCA Methode in diesem Konzentrationsbereich zurückzuführen ist. Im Kristallbereich oberhalb von 60 % Abstand vom Seed liegen alle Messpunkte jedoch unterhalb der auf den GDMS Messungen basierenden Scheil-Simulation, passen allerdings auch nicht zu der Scheil-Simulation basierend auf den Daten des Kristallherstellers. Die gemessene Nettodotierstoffkonzentration liegt bei 80 % Abstand vom Seed um $3,4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ niedriger als die mittels der auf den GDMS Messungen basierenden Scheil-Simulation erwarteten Konzentrationen. Es gibt mehrere mögliche Gründe für diese Beobachtung:

- (i) Die Dotierstoffe sind bei Raumtemperatur nicht vollständig ionisiert.
- (ii) Die Kristallisationsbedingungen wurden während des Ziehprozesses geändert.
- (iii) Aufgrund der hohen Konzentration der Dotieratome ist der Kristallziehprozess derart gestört, dass die erforderlichen Annahmen, wie z.B. eine vollständige Durchmischung der Schmelze (s. Abschnitt 2.3) für die Verwendung der Scheil-Simulation nicht mehr erfüllt sind.
- (iv) Aufgrund der hohen Konzentration der Dotieratome kann am Ende der Kristallisation nicht mehr der effektive Segregationskoeffizient verwendet werden, sondern es muss der Wert verwendet werden, der sich direkt aus den Konzentrationen an der Phasengrenze ergibt.
- (v) Im Kristall sind zusätzliche nicht bekannte Akzeptoren vorhanden.

Da es sich bei dem für diesen Kristall verwendeten Feedstock um hochreinen Feedstock aus der Siemens-Reinigungsroute handelt, dem ausschließlich Bor und Phosphor als Dotierstoff zugegeben wurden, ist es sehr unwahrscheinlich, dass im Feedstock zusätzliche Akzeptoren vorhanden waren. Natürlich kann die „Verunreinigung“ mit zusätzlichen Akzeptoren auch vom verwendeten Kristallisationstiegel stammen, aber auch dies ist eher unwahrscheinlich, so dass Punkt (v) ausgeschlossen werden kann ohne eine zusätzliche Analyse auf weitere Dotierstoffe im Material durchzuführen.

Während die Punkte (ii)-(iv) nachträglich schwer überprüft werden können, kann die erforderliche Menge an nichtionisiertem Phosphor (Punkt (i)), die zur beobachteten Abweichung der Nettodotierstoffkonzentration führen würde, mit Ergebnissen aus Modellen zur nicht vollständigen Ionisierung von Dotierstoffen verglichen werden. Ein geeignetes Modell hierzu wurde von Schenk et al. entwickelt [29]. Das Modell gibt an, dass bei Raumtemperatur für eine Phosphorkonzentration von $1,2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (80 % Abstand vom Seed) ca. 5 %, also $5,8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, der Phosphoratome nicht ionisiert sind. Aus der Differenz der gemessenen Nettodotierstoffkonzentration und der Scheil-Simulation basierend auf den GDMS-Messungen müssten $3,4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ Phosphoratome nicht ionisiert sein, um den Unterschied in der Nettodotierstoffkonzentration zu erklären. D.h., insgesamt können 17 % des benötigten Unterschieds in der Phosphorkonzentration über die Nichtionisation der Dotierstoffatome erklärt werden. Die restlichen 82 % müssen eine andere Ursache haben. Aufgrund der hohen Dotierstoffkonzentrationen ist Punkt (iv) die wahrscheinlichste Ursache für die Abweichung. Während für die Scheil-Simulation der effektive Segregationskoeffizient $k_p = 0,35$ für Phosphor verwendet wurde, muss hier vielleicht ab einer gewissen Position im Kristall der Segregationskoeffizient direkt an der Phasengrenze verwendet werden, da bei der hohen Konzentration an Dotierstoffen sich ein Konzentrationsgradient einstellt. Durch die Verwendung der Dotierstoffkonzentration, die sich direkt an der Phasengrenze in der Schmelze einstellt und höher ist als weit entfernt von der Phasengrenze, wird der Segregationskoeffi-

ziert aufgrund des Zusammenhanges in Gleichung (2-3) kleiner und es wird weniger Dotierstoff in den Kristall eingebaut. Dies passt zu den beobachteten Ergebnissen der Nettodotierstoffkonzentration.

4.7.3 Bestimmung der Ausgangskonzentrationen C_{0B} und C_{0P}

4.7.3.1 Bestimmung aus der Nettodotierstoffkonzentration

Auch für diesen Kristall wurde versucht eine Beschreibung des Verlaufes der Nettodotierstoffkonzentration mittels Anpassung der Gleichung (4-1) an die Messdaten durchzuführen. Da für diesen Kristall mehr FTIR-Messungen als Hall-Messungen zur Verfügung standen, wurden zusätzlich die Daten der FTIR-Messung verwendet. Alle bestimmten Ausgangskonzentrationen für den Kristall N2 sind in Tabelle 4-5 zusammengefasst.

Tabelle 4-5: Ausgangskonzentrationen C_{0B} und C_{0P} des Kristalls N2 bestimmt mittels verschiedener Methoden.

Bestimmungsmethode	Ausgangskonzentrationen Bor, C_{0B}	Ausgangskonzentrationen Phosphor, C_{0P}
GDMS	$(6,1 \pm 0,9) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	$(12,2 \pm 1,3) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
Herstellerangabe	$6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	$9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
Anpassung an N_{netto} aus Hall-Messungen	$(2,3 \pm 0,9) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	$(3,9 \pm 1,1) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
Anpassung an N_{netto} aus FTIR-FCA	$(1,46 \pm 0,10) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	$(3,3 \pm 1,3) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$

Für die Überprüfung, welches der Paare von Ausgangskonzentrationen den Kristall schlussendlich am zuverlässigsten beschreibt eignet sich am besten ein Vergleich der Basiswiderstände. Für den Vergleich wurden die Basiswiderstände über den Kristall mittels Gleichung (4-3) unter Verwendung des Klaassen-Schindler-Modells für die verschiedenen Paare an Ausgangskonzentrationen berechnet. Mit Hilfe der Methode zur Bestimmung des Basiswiderstandes an as-cut Cz-Wafern aus Abschnitt 5.3 wurde, sofern PL-Aufnahmen vorhanden waren, der Basiswiderstand ohne thermische Donatoren bestimmt. Da die genaue Position des Umschlagpunktes aus den as-cut Messungen nicht ermittelt werden konnte, wurde für die Bestimmung mittels PL die Annahme, dass alle Wafer n-Typ Silicium sind, verwendet, obwohl dies im Bereich $< 40 \%$ Abstand vom Seed eigentlich nicht für alle Wafer zutrifft. In Abbildung 4-22 ist der Vergleich der Basiswiderstandsverläufe dargestellt, wobei nur der Bereich gezeigt ist, für den die Annahme, dass die Wafer n-Typ sind, definitiv gilt.

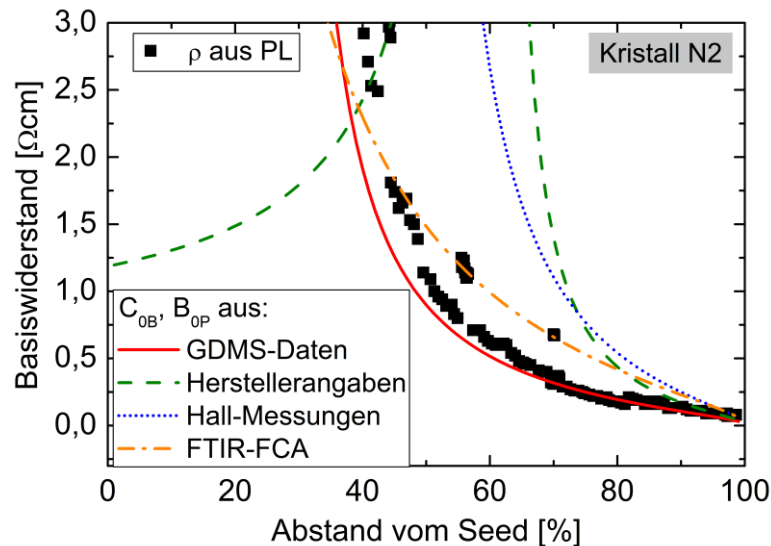


Abbildung 4-22: Vergleich der mittels PL-Vorhersage bestimmten Basiswiderstände mit den über Gl. (4-3) für die folgenden Ausgangskonzentrationen berechneten Verläufe: (i) C_{0B} , C_{0P} bestimmt aus den Daten der GDMS-Messungen, (ii) C_{0B} , C_{0P} basierend auf den Herstellerangaben, C_{0B} , C_{0P} ermittelt über eine Anpassung an die N_{netto} Werte aus (iii) den Hall-Messungen und (iv) den FTIR-FCA Messungen.

Die Basiswiderstandsverläufe, die aus den Ausgangskonzentrationen des Kristallherstellers (grün gestrichelte Linie) und den Ausgangskonzentrationen basierend auf den Hall-Messungen (blau gepunktete Linie) berechnet wurden, stimmen nicht mit dem Verlauf des Basiswiderstandes aus der Vorhersage mittels PL-Messung überein. Für die beiden anderen Verläufe, die auf den Ausgangskonzentrationen aus den GDMS-Messungen (rote durchgezogene Linie) bzw. den Ausgangskonzentrationen basierend auf den FTIR-FCA Messungen (orange strichpunktierte Linie) beruhen, wird teilweise eine gute Übereinstimmung mit den Werten aus der PL-Vorhersage erzielt. Der Verlauf des Basiswiderstandes aus den FTIR-Daten weist höhere Basiswiderstände auf als der aus den GDMS-Daten, was eine Folge dessen ist, dass die FTIR-Proben aus den Seitenbrettern stammen und daher früher kristallisiert sind als die Wafer. Die Basiswiderstandskurve basierend auf den FTIR-Daten müsste daher um einen unbestimmten Wert nach links verschoben werden. Dann entspräche ihr Verlauf auch annähernd dem basierend auf den GDMS Daten. Die Basiswiderstände aus den GDMS Daten stimmen sehr gut mit denen aus der PL-Vorhersage überein, so dass davon ausgegangen werden kann, dass mit diesen Ausgangskonzentrationen der Kristall trotz aller Abweichungen der einzelnen Parameter gut beschrieben wird.

4.7.3.2 Bestimmung aus dem Basiswiderstandsverlauf

Für die Anpassung der Gleichung (4-3) an den Basiswiderstandsverlauf wurden die mittels PL bestimmten Basiswiderstandswerte aus Abbildung 4-22 verwendet. Aufgrund der Annahme für die Bestimmung mittels PL, dass alle Wafer n-Typ sind, ergibt sich im Seed des Kristalles ein ungleichmäßiger Verlauf des Basiswiderstandes. Da für die Anpassung ein kon-

tinuierlicher Verlauf des Basiswiderstandes benötigt wird, werden die Messwerte aller Ausreißer mit einem Abstand von mehr als 40 % vom Seed für die Anpassung nicht verwendet. Ebenfalls nicht verwendet wurden alle Messwerte mit einem geringeren Abstand als 15 % vom Seed. Für die Anpassung wurden drei verschiedene Datenbasen verwendet:

- (i) Alle Messpunkte ab 15 % Abstand vom Seed, die keine Ausreißer darstellen.
(198 Messpunkte)
- (ii) Alle Messpunkte ab 25 % Abstand vom Seed, die keine Ausreißer darstellen.
(178 Messpunkte)
- (iii) Alle Messpunkte ab 30 % Abstand vom Seed, die keine Ausreißer darstellen.
(155 Messpunkte)

Für diesen Kristall N2 stellte sich heraus, dass der Startwert für C_{OP} , der für die Anpassung zu jedem einzelnen C_{OB} angenommen wird, für das Ergebnis ausschlaggebend ist. Zuerst wurde der gleiche Startwert von $N_{D,Start} = 5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ wie für die Anpassungen an die Kristalle P1 und N1 (s. Abschnitt 4.6) verwendet. Unter Verwendung dieses Startwertes stellte sich kein Minimum in der χ^2 -Kurve, die für die Anpassung des Kristalls N2 in Abbildung 4-23b dargestellt ist, ein. Erst unter Verwendung von größeren Startwerten, die näher an den erwarteten Werten für C_{OP} liegen, wurde ein sehr breites Minimum in der χ^2 -Kurve sichtbar.

Die Kurvenpaare für die Anpassungen basierend auf den drei Messdatenkombinationen ist in Abbildung 4-23 dargestellt. Der Vergleich der beiden Kurven mit 155 Messpunkten und $N_{D,Start} > 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ (blaue und cyanfarbene Linien) zeigt keinen Unterschied im Verlauf, der die Position des Minimums in der χ^2 -Kurve oder den dazugehörigen Wert für C_{OP} beeinflusst. Durch die Reduktion der Datenpunkte konnte die Eindeutigkeit bei der Bestimmung der Position des Minimums in der χ^2 -Kurve gesteigert werden. Außerdem verschiebt sich die Position des Minimums zu größeren Werten für C_{OB} . Es ergeben sich folgende Ausgangskonzentrationspaare:

- (i) $C_{OB} = 2,9 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ mit $C_{OP} = 6,34 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
- (ii) $C_{OB} = 3,5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ mit $C_{OP} = 7,32 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
- (iii) $C_{OB} = 5,4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ mit $C_{OP} = 10,95 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$

Die Ausgangskonzentrationen aus (iii) stimmen ungefähr mit denen, die aus den GDMS-Messungen am Wafer bestimmt wurden, überein.

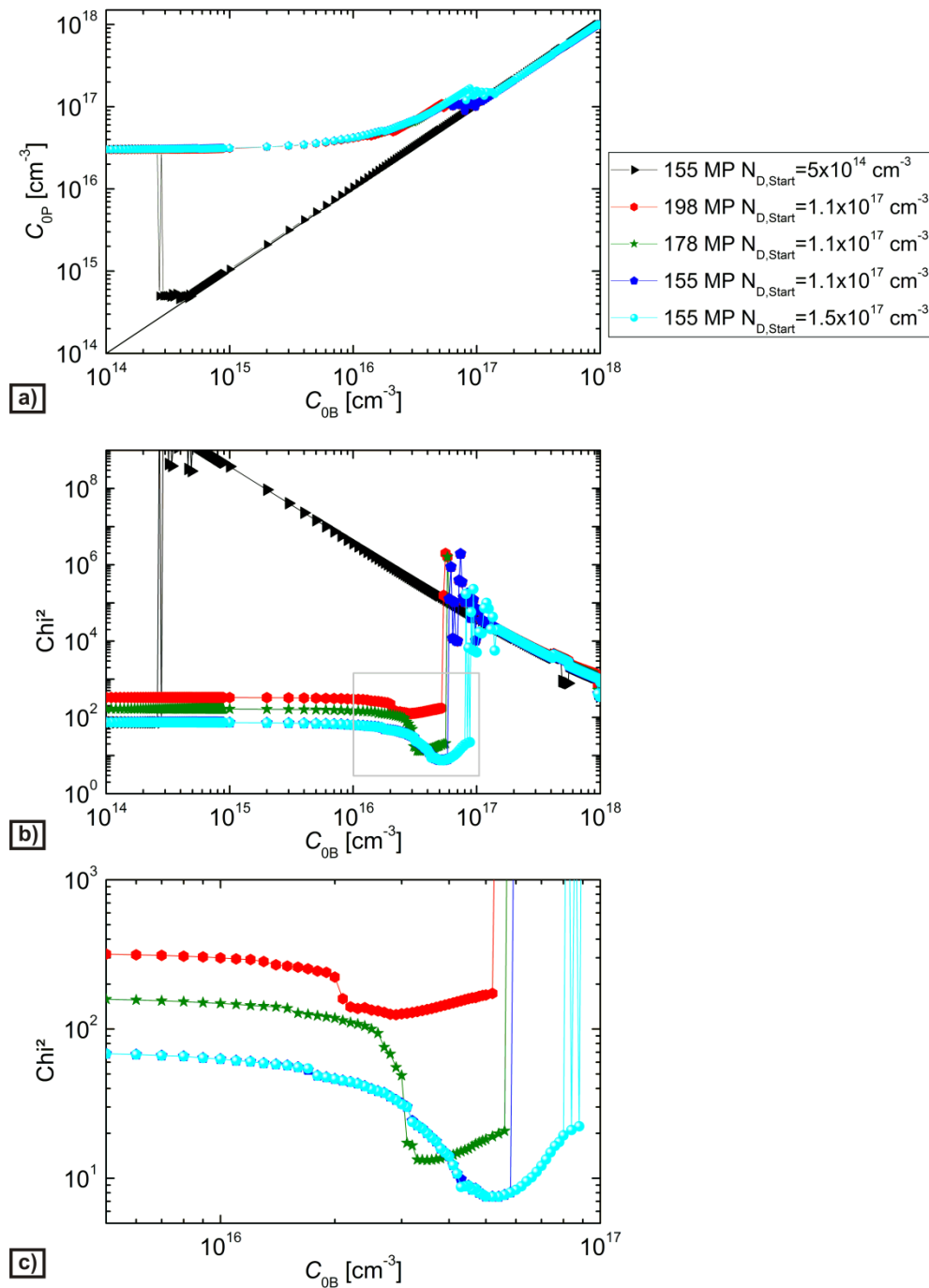


Abbildung 4-23: Ergebnisse der Least-Square-Anpassung des positionsabhängigen Basiswiderstandsmodells aus Gl. (4-3) an verschiedene Kombinationen von Messpunkten bei fester aber kontinuierlich variierender Ausgangskonzentration C_{0B} von Bor: (a) Ausgangskonzentration von C_{0P} von Phosphor und (b) χ^2 der Least-Square-Anpassung als Funktion von C_{0B} , (c) Vergrößerung des grau markierten Bereiches der χ^2 -Kurve in (b).

Der in Abbildung 4-24 dargestellte Vergleich zwischen den mittels PL vorhergesagten Basiswiderständen mit den verschiedenen simulierten Basiswiderstandsverläufen zeigt, dass die Simulationen basierend auf den Ausgangskonzentrationen aus der Anpassung an den Basiswiderstandsverlauf von 198 bzw. 178 Messpunkten des Kristalls N2 keine gute Beschreibung des Kristalles darstellen. Zwischen den Simulationen basierend auf den GDMS-Messungen

am Wafer und der Anpassung an den Basiswiderstand von 155 Messpunkten bestehen nur minimale Unterschiede, die sich besonders im Umschlagsbereich bemerkbar machen. Für die Beschreibung des Kristalles ab 50 % Abstand vom Seed sind beide gut geeignet. Für eine bessere Beschreibung des Kristalles wäre es notwendig einen Teil der Wafer aus dem Umschlagsbereich zu tempern, um die thermischen Donatoren auszutreiben, so dass der Basiswiderstand in diesen lateral inhomogenen Wafern genauer bestimmt werden könnte.

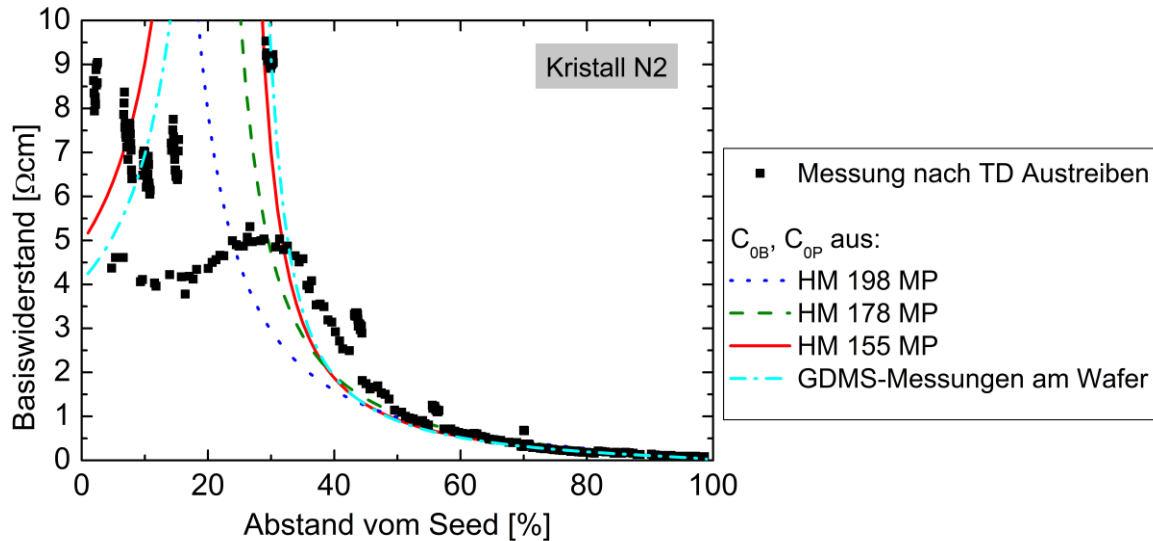


Abbildung 4-24: Vergleich der mittels PL-Vorhersage bestimmten Basiswiderstände mit den über Gl. (4-3) für die folgenden Ausgangskonzentrationen berechneten Verläufe: (i) C_{0B} , C_{0P} aus der Anpassung an den Basiswiderstandsverlauf basierend auf 198 Messpunkten, (ii) C_{0B} , C_{0P} aus der Anpassung an den Basiswiderstandsverlauf basierend auf 178 Messpunkten (iii) C_{0B} , C_{0P} aus der Anpassung an den Basiswiderstandsverlauf basierend auf 155 Messpunkten und (iv) C_{0B} , C_{0P} bestimmt aus den Daten der GDMS-Messungen.

4.8 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass es aufgrund der Dotierstoffkompensation bei hohen Kompensationsgraden zu starken lateralen Dotierstoffschwankungen über einzelne Wafer kommen kann, so dass für eine aussagekräftige Beschreibung der Wafer der Basiswiderstand orts aufgelöst angegeben werden muss.

Außerdem konnte anhand der Kristalle P1 und N1, die aus UMG-Feedstock hergestellt wurden, gezeigt werden, dass die Bestimmung der Dotierstoffkonzentrationen am fertigen Kristall wesentlich genauer ist, als die Vorhersage basierend auf Messungen an Stücken des Feedstocks. Die Ursache für die beobachteten Abweichungen ist in der segregationsbedingten unterschiedlichen Zusammensetzung einzelner Stücke des Feedstocks zu finden. Die Vorhersage anhand von Messungen an mehreren Einzelstücken hängt stark davon ab, wie

repräsentativ diese ausgewählten Stücke für die Gesamtzusammensetzung des Feedstocks sind.

Im Bereich der Nettodotierstoffkonzentrationen wurde gezeigt, dass Hall-Messungen besser geeignet sind zur Bestimmung der Nettodotierstoffkonzentration als FTIR-FCA Messungen, zum einen weil direkt an den Wafern gemessen werden kann und nicht Proben aus den Seitenbrettern verwendet werden müssen und zum anderen weil mittels Hall-Messungen ein breiterer Konzentrationsbereich abgedeckt werden kann. Außerdem ist für Kristalle, die nicht übermäßig stark dotiert sind und die nur Bor und Phosphor als Dotierstoff enthalten, eine Parametrisierung der Nettodotierstoffkonzentration anhand der über den Kristall verteilt gemessenen Nettodotierstoffkonzentrationen möglich, die gleichzeitig die Ausgangskonzentrationen der Dotierstoffe im Kristall mitbestimmt.

Der Vergleich mittels Hall-Messungen bestimmter Mobilitäten der Majoritätsladungsträger mit den Werten des Klaassen-Modells bzw. des Klaassen-Schindler-Modells zeigte, dass über die kompletten Kristalle das Klaassen-Schindler-Modell die Mobilität besser beschreibt als das Klassen Modell, da in diesem neueren Modell die Kompensationseffekte, die sich in der verminderten Abschirmung ionisierter Dotierstoffe durch freie Ladungsträger bemerkbar machen, besser berücksichtigt sind. Zusätzlich konnte gezeigt werden, dass es unter Verwendung des Klaassen-Schindler-Modells möglich ist die Mobilität eines Kristalles mit hoher Genauigkeit zu beschreiben, sofern zuverlässige Messungen der Dotierstoffkonzentration als Basis für die Berechnung verwendet werden, so dass auf extra Messungen der Mobilität verzichtet werden kann.

Da ein direkter Zusammenhang zwischen den Dotierstoffkonzentrationen, der Mobilität und dem Basiswiderstand besteht ist zu erwarten, dass der Basiswiderstand ebenfalls mit hoher Genauigkeit bestimmt werden kann, wenn sowohl die Dotierstoffkonzentrationen als auch die Mobilität präzise bestimmt wurden. Dies konnte unter Verwendung des Klaassen-Schindler-Modells und Dotierstoffkonzentrationen basierend auf Messungen an Wafern demonstriert werden.

Nachdem gezeigt werden konnte, dass der positionsabhängige Basiswiderstand mit hoher Genauigkeit aus den Ausgangskonzentrationen der Dotierstoffe in der Schmelze, sofern diese erst nach der Kristallisation bestimmt wurden, und dem Klaassen-Schindler-Modell vorhersagbar ist, wurde ein Verfahren entwickelt, mit dem aus positionsabhängigen Basiswiderstandsmessungen die Ausgangskonzentration der Dotierstoffe in der Schmelze bestimmt werden kann. Für diese Verfahren wurden das Klaassen-Schindler-Modell und die Annahme, dass die Dotierstoffverteilung im Kristall mittels der Scheil-Gleichung beschrieben werden kann, verwendet. Hierbei konnte gezeigt werden, dass schon aus zwei Messpunkten, die an unterschiedlichen Enden des Kristalles liegen, die Ausgangskonzentrationen genau bestimmt

werden können, sofern der aus den bestimmten Ausgangskonzentrationen erhaltene Basiswiderstandsverlauf mit dem gemessenen verglichen wird. Da aber für den Vergleich eine größere Anzahl an Messwerten nötig ist, können diese auch gleich für die Anpassung verwendet werden. Eine größere Anzahl an Messwerten, die von Ausreißern und ungenauen Messwerten befreit ist, liefert ein eindeutiges Ergebnis für die Ausgangskonzentrationen ohne dass ein Vergleich mit dem Basiswiderstandsverlauf nötig ist.

Mit dieser Methode konnten die Ausgangskonzentrationen in der Schmelze der kompensierten UMG-Kristalle P1 und N1 sehr genau bestimmt werden, was durch den Vergleich mit den Werten aus der Anpassung an die Nettodotierstoffkonzentrationen oder den auf den ICP-MS Messungen an den Wafern basierenden Daten überprüft wurde. Hiermit steht für alle kompensierten Siliciumkristalle – p-Typ und n-Typ; Cz-Silicium und multikristallines Silicium – eine gute und einfache Alternative für die Bestimmung der Materialparameter zur Verfügung, für die keine aufwendigen, zusätzlichen Messungen nötig sind.

Im letzten Abschnitt dieses Kapitels wurde ein stark dotierter Kristall untersucht. Es zeigte sich, dass es bei sehr hohen Dotierstoffkonzentrationen aufgrund von unvollständiger Ionisierung der Dotierstoffe und Abweichungen vom effektiven Segregationskoeffizienten zu Abweichungen der gemessenen Nettodotierstoffkonzentration von mittels Scheil-Gleichung simulierten Werten kommen kann. Dies führt bei der Anpassung der Scheil-Gleichung an die Nettodotierstoffkonzentrationen zur Bestimmung der Ausgangskonzentrationen in der Schmelze zu Differenzen, diese sollten durch die Verwendung eines Modells zur unvollständigen Ionisierung der Dotierstoffe reduziert werden können. Für die Anpassung des Basiswiderstandes zur Bestimmung der Ausgangskonzentrationen ist dieses Modell schon implementiert, weshalb die Anpassung eine gute Übereinstimmung mit den GDMS-Messungen am Wafer zeigte.

5 Entwicklung einer Methode zur Bestimmung des dotierstoffbedingten Basiswiderstandes am as-cut Cz-Wafer

Aufgrund von thermischen Donatoren ist die Messung des dotierstoffbedingten Basiswiderstandes am Cz-Wafer im as-cut Zustand oftmals nicht möglich. Da zusätzlich die Inline-Prozesskontrolle der Emitterdiffusion durch thermische Donatoren in Cz-Wafern gestört wird, wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Methode entwickelt wie mit Hilfe von Photolumineszenzmessungen am as-cut Wafer zum einen erkannt werden kann, ob thermische Donatoren im Material vorliegen und zum anderen der nur auf den Dotierstoffen basierende Basiswiderstand bestimmt werden kann. Zunächst werden in diesem Kapitel die Auswirkungen von thermischen Donatoren auf die Messung des Basiswiderstandes bzw. des Emitter-schichtwiderstandes gezeigt und im Anschluss daran wird die neu entwickelte Methode zur Bestimmung des dotierstoffbedingten Basiswiderstandes im as-cut Zustand mittels Photolumineszenz (PL) vorgestellt.

5.1 Einfluss thermischer Donatoren auf den Basiswiderstand

Thermische Donatoren sind in Cz-Silicium kein seltenes Phänomen und beeinträchtigen die Prozesskontrolle in der PV-Produktion somit maßgeblich. Da die thermischen Donatoren im as-cut PL-Bild in Form von Ringstrukturen zu erkennen sind [120], wurde anhand von as-cut PL-Messungen festgestellt, dass, wie in Abbildung 5-1 dargestellt, in ca. 30 % aller Cz-Wafer thermische Donatoren vorhanden sind.

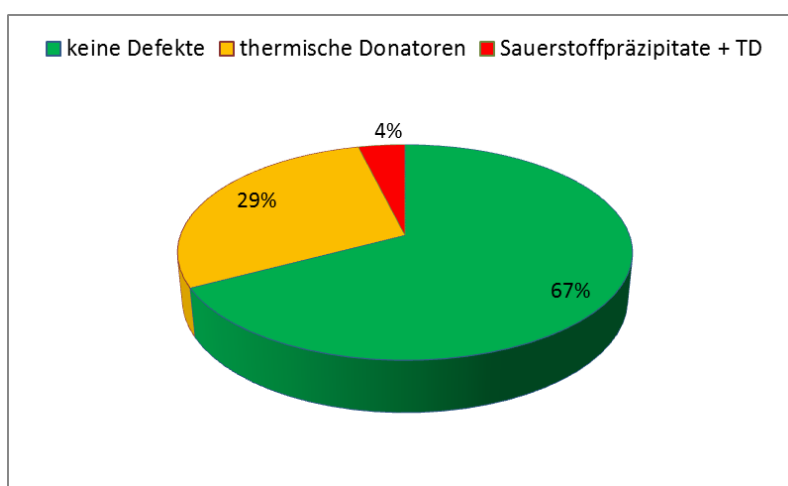


Abbildung 5-1: Die Grafik zeigt wieviel Prozent der Wafer von normal verkäuflichen Cz-Silicium Wafern, die 2010 am Fraunhofer ISE verwendet wurden, thermische Donatoren enthalten haben, die anhand von Ringstrukturen im as-cut PL-Bild detektiert wurden. (Grafik nach [121]).

Um zu zeigen wie stark der Basiswiderstand von Cz-Wafern im as-cut Zustand durch thermische Donatoren beeinflusst wird und somit von den Werten des rein auf den Dotierstoffen beruhenden Basiswiderstandes abweicht, wurden aus dem Lager des Fraunhofer ISE PV-TEC [122] ein breiter Querschnitt an sowohl bor- als auch phosphordotierten Wafern entnommen. Aufgrund der Erkennbarkeit von thermischen Donatoren im as-cut PL-Bild anhand der Ringstrukturen wurden, wie in Abbildung 5-2 gezeigt, sowohl Proben ohne Ringe (a), mit leichten Ringen (b) und mit vielen Ringen (c) ausgesucht.

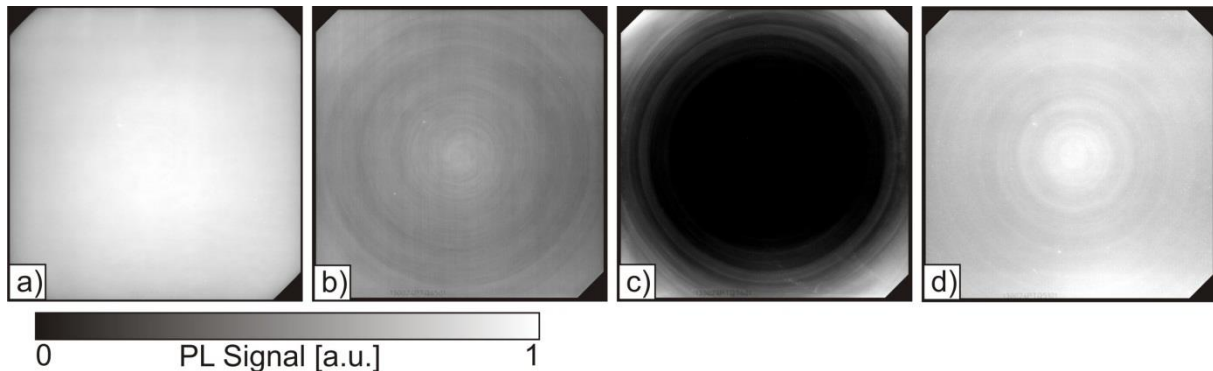


Abbildung 5-2: PL-Bilder von as-cut Cz-Silicium Wafern mit unterschiedlich ausgeprägten Ringstrukturen: a) p-Typ Cz-Silicium ohne Ringstrukturen, b) p-Typ Cz-Silicium mit leichten Ringen, c) p-Typ Cz-Silicium mit starken dunklen Ringen und d) n-Typ Cz-Silicium mit leichten Ringstrukturen, wobei die Ringe ein stärkeres PL-Signal haben und nicht ein schwächeres wie bei den p-Typ Wafern.

Abbildung 5-2d zeigt einen n-Typ Cz-Wafer mit Ringen, bei dem zu erkennen ist, dass aufgrund der Erhöhung der Donatorkonzentration durch die thermischen Donatoren die Intensität der PL im Bereich der Ringe für n-Typ Silicium zu- und nicht abnimmt wie für p-Typ Silicium. Dies kann dadurch erklärt werden, dass in Niederinjektion – die aufgrund der Oberfläche in as-cut Proben bei einer Beleuchtung von 200 mW/cm^2 vorliegt – die Intensität des PL-Signal proportional zur Nettodotierstoffkonzentration ist (siehe Abschnitt 2.8.3 Gleichung (2-38)).

Alle derart ausgesuchten Proben wurden eindeutig mit Hilfe eines Laser beschriftet und erneut mittels PL vermessen, wobei eine Beleuchtungsstärke von 200 mW/cm^2 und eine Belichtungszeit von 100 s bzw. 150 s verwendet wurde, um das Rauschen zu minimieren. Zusätzlich wurde von jedem Wafer mittels 4-Spitzen-Messung (s. Abschnitt 2.8.2.1) der Basiswiderstand auf einer Linie von der linken oberen zur rechten unteren Ecke bestimmt. Anschließend wurden mit einem Hochtemperaturprozess bei einer Temperatur von $> 850 \text{ }^\circ\text{C}$ im POCl_3 -Diffusionsofen, während dem jedoch nur Spülgase und kein POCl_3 in die Prozesskammer geleitet wurden, die thermischen Donatoren ausgetrieben. Zur Sicherstellung, dass kein Phosphor von den Wänden des Diffusionsrohres auf der Waferoberfläche abgeschieden wurde und somit die anschließende Messung des Basiswiderstandes verfälscht, wurden mittels KOH-Ätze ca. $2 \text{ } \mu\text{m}$ pro Seite von der Waferoberfläche abgenommen. Anschließend wur-

den sowohl die PL-Messungen als auch die 4-Spitzen-Messungen wiederholt. Der Vergleich der Messdaten von vor und nach dem Austreiben der thermischen Donatoren (TD) zeigt, dass die Ringstrukturen in den PL-Bildern verschwinden (s. Abbildung 5-3) und dass der Basiswiderstandsverlauf über die Waferdiagonale eine homogenere Verteilung aufweist (s. Abbildung 5-4).

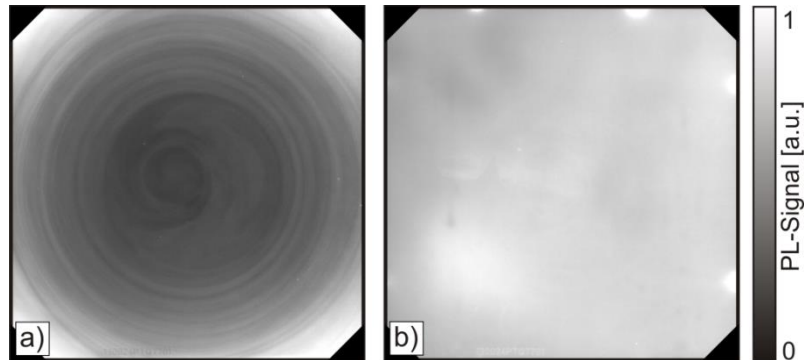


Abbildung 5-3: PL-Bild von einem p-Typ Cz-Wafer a) im as-cut Zustand und b) nach Austreiben der thermischen Donatoren.

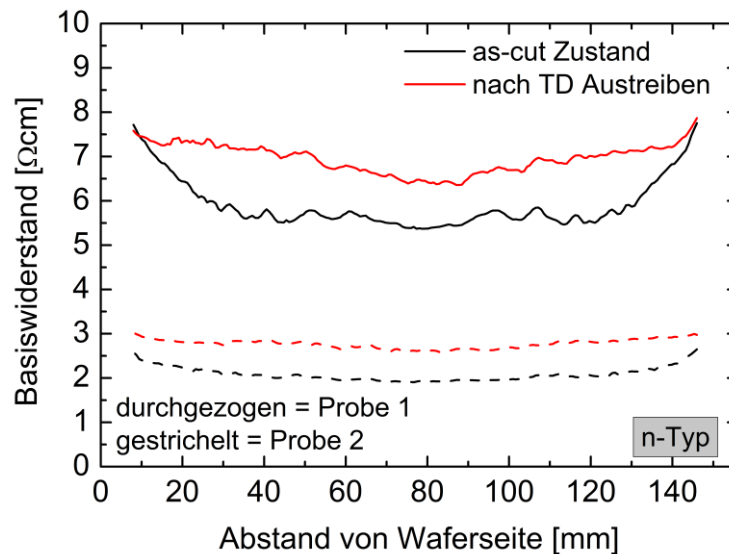


Abbildung 5-4: Basiswiderstandsverlauf über die Waferdiagonale zweier n-Typ Cz-Silicium Wafer im as-cut Zustand (schwarze Linien) und nach Austreiben der thermischen Donatoren (rote Linien).

Für alle Basiswiderstandsmessungen vor und nach Austreiben der thermischen Donatoren wurden sowohl der Mittelwert als auch die Standardabweichung über die Waferdiagonale berechnet. Je größer die Standardabweichung ist, desto inhomogener ist der Wafer, woraus im as-cut Zustand geschlossen werden kann, dass thermische Donatoren vorliegen. Der Vergleich der Mittelwerte beider Messreihen zeigt wie unterschiedlich stark die Ausprägung von thermischen Donatoren in den betrachteten Cz-Wafern war. Dieser Vergleich ist sowohl für die p-Typ Cz-Silicium Wafer (links) als auch für die n-Typ Cz-Silicium Wafer (rechts) in Abbildung 5-5 dargestellt.

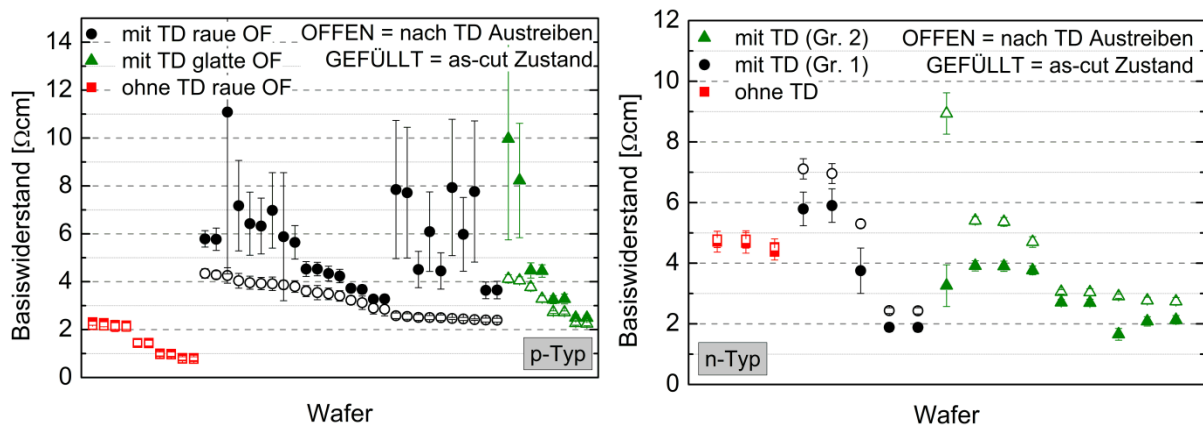


Abbildung 5-5: Mittelwert der Basiswiderstände aus den 4-Spitzen-Messungen vor (gefüllte Symbole) und nach (offene Symbole) Austreiben der thermischen Donatoren für die p-Typ Cz-Silizium Wafer (links) und für die n-Typ Cz-Silizium Wafer (rechts). Die Aufteilung in die einzelnen Gruppen erfolgte für beide Dotiertypen nach dem Vorhandensein von thermischen Donatoren und für das p-Typ Silizium zusätzlich nach der Materialoberfläche (OF) und für das n-Typ Silizium nach dem Verlauf der Basiswiderstände über die Waferdiagonale.

Die p-Typ Cz-Silizium Wafer wurden anhand ihrer Messergebnisse in zwei Gruppen eingeteilt, eine mit und eine ohne thermische Donatoren. Anschließend wurden die Proben mit thermischen Donatoren noch in Abhängigkeit der Waferoberfläche im as-cut Zustand sortiert, da es Proben mit einer rauen Oberfläche (schwarz) und welche mit einer glatten Oberfläche (grün) gab. Wie für p-Typ Silizium erwartet, verringert sich der Basiswiderstand aller Proben mit thermischen Donatoren durch ihr Austreiben. Da bei beiden Gruppen Wafer mit vielen und wenigen thermischen Donatoren vorhanden waren, zeigt der Vergleich der Daten beider Oberflächen, dass es, wie erwartet, keinen Einfluss auf die thermischen Donatoren im Wafervolumen hat wie die Oberfläche der Wafer nach dem Drahtsägen vorbehandelt wird. Außerdem zeigen die Daten, dass für Material von verschiedenen Kristallen, wie es in diesem Experiment verwendet wurde, die Menge an thermischen Donatoren unabhängig vom Basiswiderstand ist. Für Proben mit vergleichbarem Basiswiderstand nach Austreiben der thermischen Donatoren wurden sehr unterschiedliche Basiswiderstände im as-cut Zustand und somit unterschiedliche Konzentrationen an thermischen Donatoren beobachtet.

Die n-Typ Cz-Silizium Wafer wurden zunächst genau wie die p-Typ Wafer in die zwei Gruppen mit bzw. ohne thermische Donatoren aufgeteilt. Da alle Proben die gleiche raue Oberfläche hatten, war eine Unterscheidung in dieser Hinsicht unnötig. Die Analyse der Basiswiderstandsverläufe in Abbildung 5-4 über die Waferdiagonalen zeigte zwei unterschiedliche Arten von Verläufen: Zum einen wie bei Probe 1, bei der die Basiswiderstände an den Ecken für beide Zustände identisch sind, und zum anderen wie bei Probe 2, bei der unterschiedliche Basiswiderstände an den Ecken gemessen wurden. Proben, deren Verläufe dem von Probe 1 entsprechen, wurde in Gruppe 1 (schwarz) eingeteilt und die restlichen in Gruppe 2 (grün). Wie für n-Typ Silizium erwartet, vergrößert sich der Basiswiderstand aller Proben mit

thermischen Donatoren durch ihr Austreiben. Dass, wie bei den p-Typ Wafern beobachtet, die Menge an thermischen Donatoren in Wafern verschiedener Ingots unabhängig vom Basiswiderstand ist, konnte anhand der Daten der n-Typ Wafer bestätigt werden.

5.2 Einfluss thermischer Donatoren auf die Bestimmung des Emitterschichtwiderstandes in der Inline-Prozesskontrolle

Für die Inline-Prozesskontrolle an allen Wafern wird vor und nach der Emitterdiffusion mit Hilfe eines induktiven Messgerätes (s. Abschnitt 2.8.2.2) der Schichtwiderstand der Probe bestimmt. Aufgrund des Messprinzips wird dabei immer der Schichtwiderstand der ganzen Probe bestimmt und der Schichtwiderstand des Emitters R_{sh}^E muss aus diesen beiden Messungen berechnet werden [107]. Für diese Bestimmung werden der Basiswiderstand R_{sh}^B aus der Messung vor der Diffusion und der Gesamtwiderstand R_{sh}^{B+E} , der sich aus Bulk und Emitter zusammensetzt, folgendermaßen miteinander verrechnet:

$$R_{sh}^E = \frac{2 R_{sh}^B R_{sh}^{B+E}}{R_{sh}^B - R_{sh}^{B+E}} \quad (5-1)^7$$

Aufgrund dieses Zusammenhangs beeinflussen thermische Donatoren nicht nur den spezifischen Basiswiderstand ρ an sich, sondern auch den Wert, der für den Emitterschichtwiderstand berechnet wird. Wie stark eine Abweichung in der Messung des Basiswiderstandes die Berechnung des Emitterschichtwiderstandes beeinflusst, wird im Folgenden anhand von Simulationen gezeigt. Zunächst wurde ein fester Wert für den Emitterschichtwiderstand $R_{sh-fest}^E$ angenommen. Durch Umformen der Gleichung (5-1) in Gleichung (5-2) kann daraus für verschiedene Werte des spezifischen Basiswiderstandes ρ , unter Verwendung der Waferdicke W und des Zusammenhangs $\rho = R_{sh}^B \cdot W$, der Gesamtschichtwiderstand von Bulk + Emitter $R_{sh-calc}^{B+E}$ berechnet werden:

$$R_{sh-calc}^{B+E} = \frac{R_{sh}^B R_{sh-fest}^E}{2 R_{sh}^B + R_{sh-fest}^E} \quad (5-2)^7$$

Anschließend wurde der Emitterschichtwiderstand R_{sh}^E aus dem berechneten Gesamtwiderstand $R_{sh-calc}^{B+E}$ für einen festen Basiswiderstand R_{sh}^B unter Verwendung verschiedener Abweichungen des Basiswiderstandes ΔR_{sh}^B berechnet. Die Abweichung des Basiswiderstandes wurde in Prozent des Basiswiderstandswertes angenommen und R_{sh}^B durch $R_{sh}^B + \Delta R_{sh}^B$ und R_{sh}^{B+E} durch $R_{sh-calc}^{B+E}$ in Gleichung (5-1) ersetzt:

⁷ Nur gültig für 2-seitige Emitter. Für 1-seitige Emitter muss die 2 auf der rechten Seite entfernt werden.

$$R_{sh}^E = \frac{2(R_{sh}^B + \Delta R_{sh}^B)R_{sh-calc}^{B+E}}{(R_{sh}^B + \Delta R_{sh}^B) - R_{sh-calc}^{B+E}} \quad (5-3)^8$$

Abschließend wurde die Abweichung des Emitterschichtwiderstandes ΔR_{sh}^E vom angenommenen Wert $R_{sh-fest}^E$ mittels folgender Formel berechnet:

$$\Delta R_{sh}^E = 100 - \frac{100 \cdot R_{sh}^E}{R_{sh-fest}^E} \quad (5-4)$$

Mit Hilfe der oben angegebenen Gleichungen kann nun unter der Annahme eines Emitterschichtwiderstandswertes $R_{sh-fest}^E$, dem Basiswiderstand ρ und der Waferdicke W die Abweichung des Emitterschichtwiderstandes in Abhängigkeit der Abweichung des Basiswiderstandes berechnet werden. In Abbildung 5-6 sind die berechneten Abweichungen ΔR_{sh}^E für $R_{sh-fest}^E = 120 \Omega/\text{sq}$ für verschiedene spezifische Basiswiderstände ρ zwischen $1 \Omega\text{cm}$ und $6 \Omega\text{cm}$ in Abhängigkeit von ΔR_{sh}^B dargestellt.

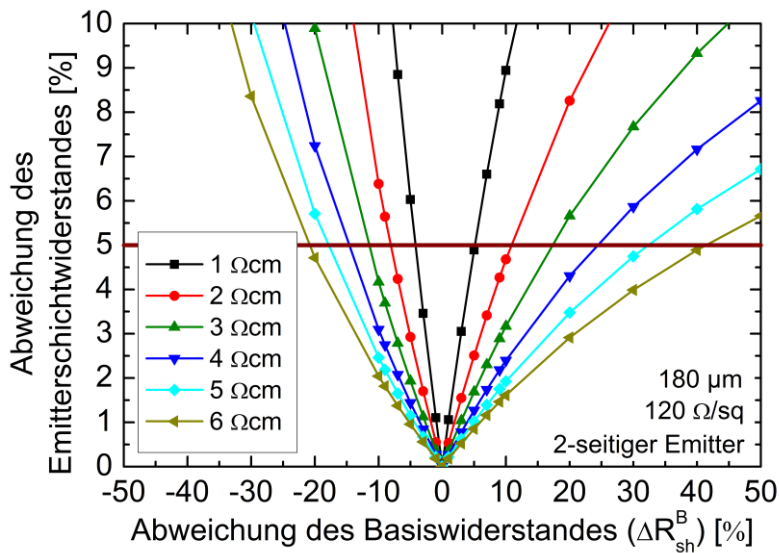


Abbildung 5-6: Simulierte Abweichung des Emitterschichtwiderstandes R_{sh}^E vom Zielschichtwiderstand $R_{sh-fixed}^E = 120 \Omega/\text{sq}$ in Abhängigkeit der Abweichung des Basiswiderstandes ΔR_{sh}^B vom realen Basiswiderstand R_{sh}^B . Die horizontale rote Linie markiert eine Abweichung des Emitterschichtwiderstandes von 5 %.

Anhand der Abbildung 5-6 können zwei Beobachtungen zum Einfluss der Abweichung des Basiswiderstandes auf die Emitterberechnung gemacht werden: (i) Die Abweichung des Emitterschichtwiderstandes bei gleichem ΔR_{sh}^B ist größer für Proben mit kleinerem Basiswiderstand. (ii) Die Abweichung des Emitterschichtwiderstandes ist für negative Werte von ΔR_{sh}^B größer als für die entsprechenden positiven Werte.

⁸ Nur gültig für 2-seitige Emmitter. Für 1-seitige Emmitter muss die 2 auf der rechten Seite entfernt werden.

Der größere Einfluss der Abweichung bei kleinen Basiswiderständen als bei großen Basiswiderständen lässt sich dadurch erklären, dass die Dotierstoffkonzentration bei kleinen Basiswiderständen größer ist und somit im Vergleich zur Dotierstoffkonzentration des Emitters bei der Berechnung stärker ins Gewicht fällt, wodurch auch Messfehler stärkeren Einfluss haben.

Für einen p-Typ Cz-Silicium Wafer, dessen Basiswiderstand durch thermische Donatoren größer ist als nur durch die Dotierstoffe allein, ist die Abweichung bei der Emitterberechnung also kleiner als für einen n-Typ Cz-Silicium Wafer mit gleichem dotierstoffbedingten Basiswiderstand und gleicher Abweichung vom dotierstoffbedingten Basiswiderstand, da bei n-Typ Silicium aufgrund von thermischen Donatoren ein zu kleiner Basiswiderstand gemessen wird.

In der Photovoltaik (PV) werden für p-Typ Silicium in der Regel Wafer mit einem Basiswiderstand von 1-3 Ωcm verwendet. Für dieses Material darf die Abweichung in der as-cut Basiswiderstandsmessung für Wafer mit einer üblichen Probendicke von 180 μm für einen Zielemitterschichtwiderstand von 120 Ω/sq , wie er für selektive Emitterprozesse Verwendung findet, maximal +5 %, also 0,05 Ωcm (bzw. -4 % $\rightarrow$ 0,04 Ωcm), für Wafer mit $\rho = 1 \Omega\text{cm}$ und maximal +17 %, also 0,5 Ωcm (bzw. -11 % $\rightarrow$ 0,03 Ωcm), für Wafer mit $\rho = 3 \Omega\text{cm}$ betragen, damit der resultierende Emitterschichtwiderstand immer noch eine Genauigkeit von 5 % hat.

Für n-Typ Silicium werden in der Regel zwar Wafer mit höherem Basiswiderstand verwendet, aber aufgrund dessen, dass für den Basiswiderstand im as-cut Zustand ein zu kleiner Wert gemessen wird, darf die Abweichung in der as-cut Basiswiderstandsmessung unter den gleichen Bedingungen für einen Wafer mit $\rho = 3 \Omega\text{cm}$ sogar nur 11 %, also 0,3 Ωcm , betragen.

Im Folgenden soll nun gezeigt werden, welchen Einfluss eine Änderung des Zielemitterschichtwiderstandes bzw. der Waferdicke auf das Ergebnis hat. Zur Verdeutlichung sind in Abbildung 5-7 die Abweichungen des Emitterschichtwiderstandes ΔR_{sh}^E für zwei angenommene Emitterschichtwiderstände $R_{sh\text{-fest}}^E$ (65 Ω/sq und 120 Ω/sq) und zwei verschiedene Waferdicken W (160 μm und 180 μm) bei einem festen Basiswiderstand von $\rho = 1 \Omega\text{cm}$ dargestellt.

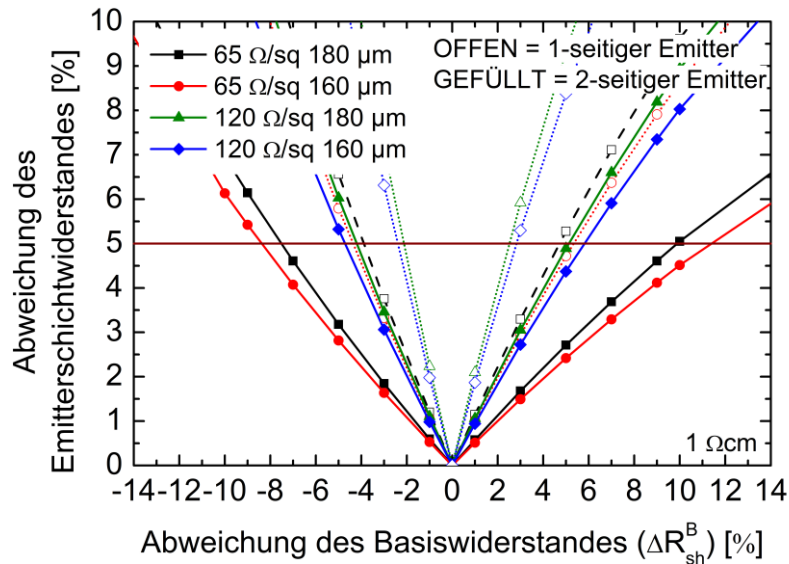


Abbildung 5-7: Simulierte Abweichung des Emitterschichtwiderstandes R_{sh}^E vom Zielschichtwiderstand $R_{sh-fixed}^E$ in Abhängigkeit der Abweichung des Basiswiderstandes ΔR_{sh}^B vom realen Basiswiderstand R_{sh}^B für verschiedene Werte des Zielschichtwiderstandes $R_{sh-fixed}^E$ und der Waferdicke W . Durchgezogene Linien mit geschlossenen Symbolen stellen 2-seitige Emmitter dar, während gestrichelte Linien mit offenen Symbolen für 1-seitige Emmitter stehen. Die horizontale rote Linie markiert eine Abweichung des Emitterschichtwiderstandes von 5 %.

Der Vergleich zeigt, dass mit zunehmender Probendicke die Werte für ΔR_{sh}^E , aufgrund des Zusammenhanges zwischen Basiswiderstand ρ und Basisschichtwiderstand R_{sh}^B , ansteigen. Allerdings ist der Unterschied im Vergleich zum Einfluss des Basiswiderstandes sehr gering. Für den zweiseitigen Emmitter mit einem Zielschichtwiderstand von 65 Ω /sq macht der Unterschied in der Dicke bis zu einer Abweichung von $\Delta R_{sh}^B = -10$ % maximal eine Abweichung des Emitterschichtwiderstandes von 0,8 % aus bei Werten für die Abweichung des Emitterschichtwiderstandes von > 6 %.

Außerdem zeigt Abbildung 5-7, dass für höhere Zielschichtwiderstände bei gleichem Wert für ΔR_{sh}^B eine größere Abweichung des Emitterschichtwiderstandes auftritt. Im Umkehrschluss können somit für Emmitter mit geringerem Emitterschichtwiderstand im as-cut Zustand größere Abweichungen bei der Basismessung in Kauf genommen werden als für Emmitter mit höherem Basiswiderstand. Während z.B. für die Probe mit einer Waferdicke von 180 μ m und einem Basiswiderstand von $\rho = 1$ Ω cm bei einem Emitterschichtwiderstand von 120 Ω cm nur eine Abweichung der Basismessung von +5 % bzw. -4 % akzeptabel ist, kann für einen Emitterschichtwiderstand von 65 Ω cm die Abweichung durchaus +10 % (also 0,1 Ω cm) bzw. -7% (also 0,07 Ω cm) betragen. Die Ursache für diesen Unterschied liegt erneut in der Dotierung. Da ein Emmitter mit hohem Schichtwiderstand niedriger dotiert ist als ein Emmitter mit niedrigem Schichtwiderstand, fallen bei der Berechnung Abweichungen in der Basisdotierung des Wafers bei dem niedrig dotierten Emmitter stärker ins Gewicht als bei dem Emmitter mit einer höheren Dotierung.

Der ebenfalls in Abbildung 5-7 dargestellte Vergleich zwischen einseitigen und zweiseitigen Emittieren zeigt, dass der einseitige Emitter, aufgrund des kleineren Beitrages der Dotierung des Emitters, anfälliger für Fehler in der Basiswiderstandsbestimmung ist als ein zweiseitiger Emitter. Hier kann maximal eine Abweichung von +2 % akzeptiert werden, um den Emitterschichtwiderstand mit einem maximalen Fehler von 5 % zu berechnen.

Aus den Daten von Abbildung 5-5 wurde für jeden der Wafer mit thermischen Donatoren die prozentuale Abweichung vom dotierstoffbedingten Basiswiderstand in Abhängigkeit des dotierstoffbedingten Wertes bestimmt und in Abbildung 5-8 aufgetragen.

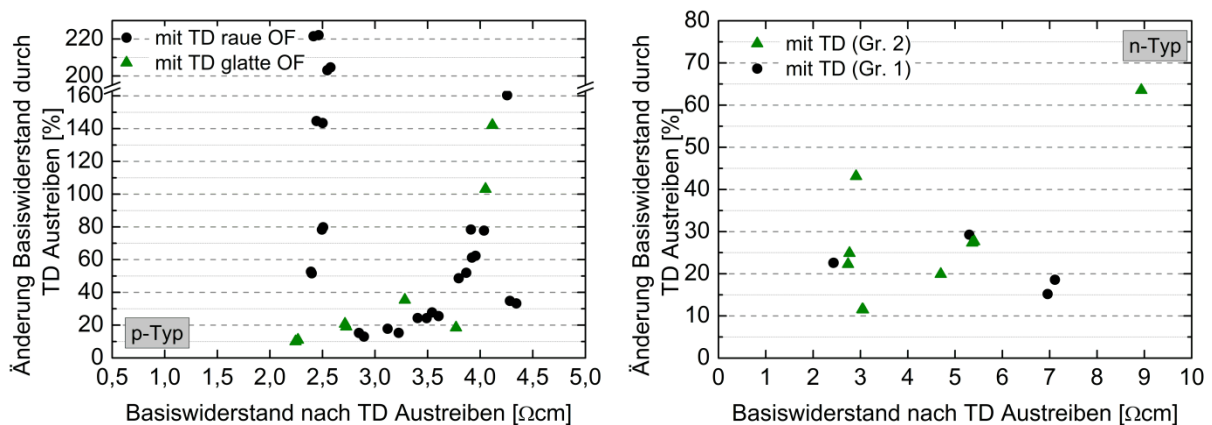


Abbildung 5-8: Prozentuale Abweichung der as-cut Messung vom dotierstoffbedingten Basiswiderstand in Abhängigkeit des gemessenen dotierstoffbedingten Basiswiderstandes (aus den Daten von Abbildung 5-5).

Anhand dieser Daten ist leicht zu erkennen, dass die Abweichung der hier untersuchten Proben aufgrund von thermischen Donatoren größer als 10 % ist, so dass es für einen Großteil dieser Proben schon zu erheblichen Abweichungen im berechneten Emitterschichtwiderstand je nach Zielemitter käme. Beispielsweise ergäbe sich für einen p-Typ Wafer mit einem Basiswiderstand von as-cut 5,8 Ωcm (ohne TD 4,3 Ωcm) mit einer 33 % Abweichung vom dotierstoffbedingten Basiswiderstand aufgrund des Fehlers der Basiswiderstandsmessung bei einer angenommenen Dicke von 180 μm ein Fehler auf dem Emitterschichtwiderstand von 5,9 % für einen Emitter mit 120 Ω/sq und von 3,3 % auf einen Emitter mit 65 Ω/sq .

Zusammengefasst lässt sich sagen: Je höher der Zielemitterschichtwiderstand ist, desto genauer muss der Basiswiderstand vor der Emitterdiffusion bestimmt sein, damit der Emitterschichtwiderstand hinreichend genau bestimmt werden kann. Um sicherzustellen, dass alle gängigen Zielemitterschichtwiderstände bis 120 Ω/sq genau genug berechnet werden können, darf die as-cut Basiswiderstandsmessung für Wafer mit einer Dicke bis zu 180 μm und einem Basiswiderstand von $> 1 \Omega\text{cm}$ nicht mehr als 5 % vom dotierstoffbedingten Basiswiderstand abweichen. Für Wafer mit höherem dotierstoffbedingten Basiswiderstand kann die Abweichung auch größer sein, aber nicht mehr als 20 % für Wafer mit $\rho = 6 \Omega\text{cm}$.

5.3 Bestimmung des dotierstoffbedingten Basiswiderstandes am as-cut Cz-Wafer mittels Photolumineszenz

5.3.1 Bestimmungsprinzip

Wie aus dem Vergleich des PL-Bildes im as-cut Zustand in Abbildung 5-3 mit dem nach Austreiben der thermischen Donatoren zu erkennen ist, verschwinden die Ringstrukturen durch das Austreiben der thermischen Donatoren, sofern die Ringe im as-cut Zustand nur eine Folge von thermischen Donatoren sind und nicht wie in Ref. [123] beschrieben ein Indikator für die Bildung von Sauerstoffpräzipitaten. Dieses Verschwinden der Ringstrukturen parallel zum Verschwinden der thermischen Donatoren legt die Vermutung nahe, dass die thermischen Donatoren nur im Bereich der Ringe lokalisiert sind. Eine erste Bestätigung für diese Vermutung ist die Tatsache, dass die Intensität des PL-Signals in Niederinjektion, wie sie bei as-cut Messungen aufgrund der hohen Oberflächenrekombination vorliegt, proportional zur Netto-dotierstoffkonzentration ist (s. Abschnitt 2.8.3, Gleichung (2-38)), die durch die thermischen Donatoren verändert wird. Bei der genauen Betrachtung des PL-Bildes im as-cut Zustand (s. Abbildung 5-3) fällt auf, dass die Ecken der Wafer frei sind von den Ringstrukturen. Da die Bildung der thermischen Donatoren während der Abkühlphase des Ingots erfolgt und dieser von außen nach innen abkühlt, ist es erklärbar, dass sich in der Kristallmitte die meisten thermischen Donatoren bilden. Dort liegen die benötigten Temperaturen am längsten vor und deshalb nimmt die Konzentration nach außen hin ab. Diese Theorie findet ihre Bestätigung in den 4-Spitzen-Messungen der Waferdiagonalen in Abbildung 5-4, die zeigt, dass für die Probe 1 der Verlauf des Basiswiderstandes im as-cut Zustand einen konkaven Verlauf hat und somit in der Wafermitte die größte Abweichung zum dotierstoffbedingten Basiswiderstand vorliegt. Also müsste außerhalb der Ringstrukturen, in den in Abbildung 5-9 rot markierten Bereichen, schon im as-cut Zustand die Messung des dotierstoffbedingten Basiswiderstandes möglich sein.

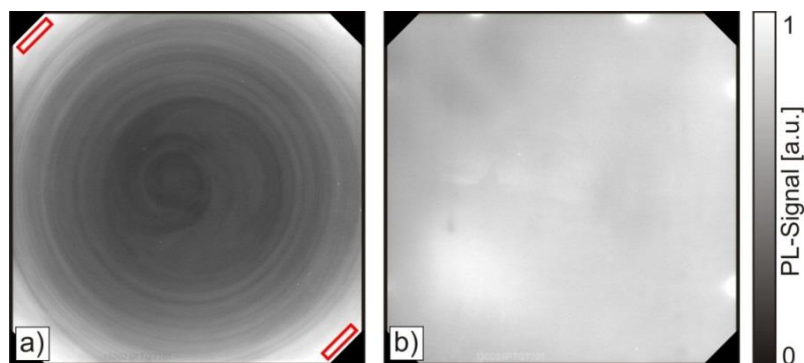


Abbildung 5-9: PL-Bilder aus Abbildung 5-3. Die rot markierten Bereiche im Bild des as-cut Zustandes (a) markieren den Bereich, in dem eine Messung von ρ im as-cut Zustand möglich ist.

Aufgrund der guten Ortsauflösung von 4-Spitzen-Messungen wäre es möglich diese Messungen außerhalb der Ringstrukturen vorzunehmen, allerdings nicht ohne eine zusätzliche PL-Aufnahme. Die PL-Aufnahme ist notwendig, da nicht für alle Wafer der Radius der Ringstrukturen identisch ist und nur so sichergestellt werden kann, dass die 4-Spitzen-Messung auch wirklich außerhalb der Ringe vorgenommen wird.

Da aber die Intensität des PL-Signals I_{PL} unter Niederinjektion proportional zur Nettodotierstoffkonzentration N_{netto} ist ($I_{PL} \sim N_{netto}$) und die PL-Messung für die Lokalisierung der Ringstrukturen in jedem Fall benötigt wird, bietet sich die Möglichkeit, indem das PL-Signal auf den Basiswiderstand kalibriert und nur das PL-Signal von außerhalb der Ringstrukturen verwendet wird, den dotierstoffbedingten Basiswiderstand im as-cut Zustand nur mittels einer einzelnen PL-Messung zu bestimmen.

5.3.2 Kalibrierung des PL-Signals auf den Basiswiderstand

Für die Kalibrierung des PL-Signals auf den Basiswiderstand müssen die Proportionalitätsfaktoren berücksichtigt werden. Zum einen wäre da der Aufbau des PL-Messplatzes inklusive Laser, Optiken und Kamera und zum anderen muss die Struktur der Waferoberfläche berücksichtigt werden. Da der Aufbau des PL-Messplatzes für alle innerhalb dieser Arbeit untersuchten Proben nicht verändert wurde, kann dieser Punkt hier vernachlässigt werden und muss erst berücksichtigt werden, wenn ein anderer PL-Messplatz verwendet oder der Aufbau verändert wird. Wie jedoch in Abschnitt 5.1 festgestellt wurde unterscheiden sich die Oberflächen der as-cut Wafer. Die Mehrzahl der Wafer hat eine raue Oberfläche, während einige wenige eine glatte Oberfläche besitzen. Da für die Kalibrierung des PL-Signals auf den Basiswiderstand nur diejenigen Wafer verwendet werden können, die keine thermischen Donatoren enthalten, und da diese Wafer alle eine raue Oberfläche haben, wurde die Kalibrierung innerhalb dieser Arbeit nur für raue Waferoberflächen durchgeführt. Wie stark die glatte Oberfläche die Vorhersage des Basiswiderstandes mit der Kalibrierung für raue Oberflächen beeinflusst wird in Abschnitt 5.3.3 überprüft.

Da der Zusammenhang zwischen der Dotierstoffkonzentration und dem Basiswiderstand aufgrund der unterschiedlichen Mobilität der Ladungsträger in p-Typ Silicium anders ist als in n-Typ Silicium muss die Kalibrierung für jeden Dotiertyp individuell vorgenommen werden.

5.3.2.1 Kalibrierung für p-Typ Silicium mit rauer Oberfläche

Die Kalibrierung für die p-Typ Proben wurde mit Hilfe der Proben ohne thermische Donatoren aus dem Probensatz aus Abschnitt 5.1 durchgeführt. Um den Einfluss von unterschiedlichen Bereichen, über die das PL-Signal gemittelt wird, zu überprüfen, wurde der Mittelwert der PL-Intensität über drei verschieden große Bereiche bestimmt (siehe Abbildung 5-10): (i) fast der ganze Wafer, (ii) ein größerer Bereich in der Waferecke und (iii) ein kleiner Bereich

in der Waferecke, der auch bei allen anderen Wafern aus Abschnitt 5.1 außerhalb der Ringstrukturen liegt.

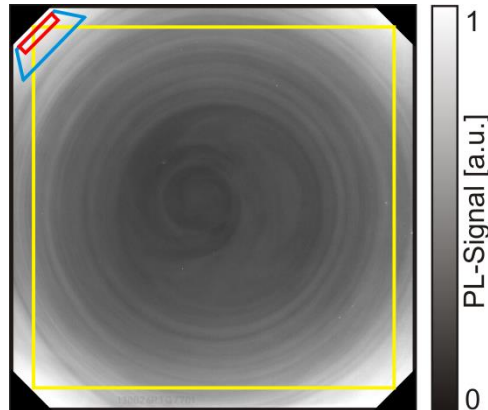


Abbildung 5-10: Bereiche über die das PL-Signal zur Kalibrierung des Signals auf den Basiswiderstand gemittelt wurden: gelb → fast der ganze Wafer, blau → große Ecke und rot → kleine Ecke.

Von den so erhaltenen Mittelwerten des PL-Signals wurde das PL-Signal des Untergrundes abgezogen und diese korrigierten Werte wurden gegen den Mittelwert der 4-Spitzen-Messung nach Austreiben der thermischen Donatoren aufgetragen. In Abbildung 5-11 sind diese Messdaten dargestellt und für jeden Auswertebereich wurden die Daten mittels der Formel $I_{PL}=A*\rho^b$ und den Kalibrierfaktoren A und b angenähert.

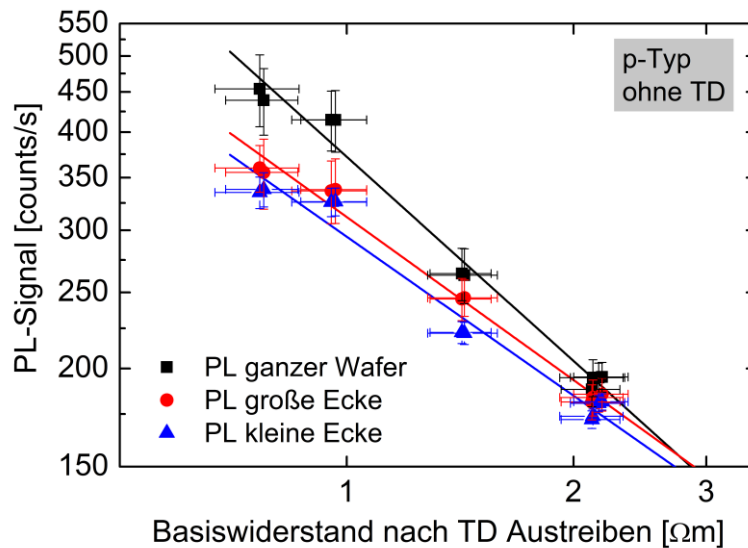


Abbildung 5-11: Mittelwerte des PL-Signals der drei verschiedenen großen Auswertebereiche in Abhängigkeit des Basiswiderstandes nach Austreiben der thermischen Donatoren für die p-Typ Kalibrierproben. Die jeweiligen Näherungen wurden mittels $I_{PL}=A*\rho^b$ gefittet.

Während die beiden Datensätze basierend auf den Messungen in der Waferecke relativ vergleichbare Ergebnisse liefern, weichen die Daten, die über den ganzen Wafer bestimmt wurden, zu höheren Signalen ab, besonders im Bereich kleiner Basiswiderstände. Aufgrund der, wie in Abschnitt 2.2 beschrieben, durchgebogenen Phasenfront während der Cz-

Kristallisation kommt es zu lateralen Schwankungen der Dotierstoffkonzentration über einen Wafer, so dass in p-Typ Silicium die Wafermitte höher dotiert ist. Dies fällt besonders im Bereich hoher Dotierung, also kleinem Basiswiderstand, ins Gewicht, da diese Bereiche aufgrund des Segregationskoeffizienten von Bor im zuletzt kristallisierten Ingotbereich liegen, in welchem der Anstieg der Borkonzentration zwischen zwei Punkten mit unterschiedlicher Ingotposition größer ist als im Seedbereich. Dieser Effekt ist vermutlich die Erklärung für die Dotierstoffunterschiede über den Wafer und somit auch eine Begründung für das höhere PL-Signal, wenn über den ganzen Wafer gemittelt wird. Für den Vergleich aller drei Kalibrierungen wurden die resultierenden Basiswiderstände für zwei nicht für die Kalibrierung verwendete Wafer mit $\rho = 2,4 \, \Omega\text{cm}$ bzw. $\rho = 4,05 \, \Omega\text{cm}$ auf der Basis von PL-Messungen im rot gekennzeichneten Bereich von Abbildung 5-10 bestimmt und die Unterschiede der Ergebnisse vom gemessenen Basiswiderstand bestimmt:

Tabelle 5-1: Berechnete Basiswiderstände mittels der drei Kalibrierungen aus der Mittelung des PL-Signals im rot gekennzeichneten Bereich von Abbildung 5-10 und ihre Abweichung vom gemessenen Basiswiderstand nach Austreiben der thermischen Donatoren.

ρ_{mess} [Ωcm]	ρ (ganzer Wafer) [Ωcm]	ρ (gr. Ecke) [Ωcm]	ρ (kl. Ecke) [Ωcm]	Abw. ganzer Wafer	Abw. gr. Ecke	Abw. kl. Ecke
2,4	2,62	2,59	2,43	9,3 %	7,9 %	1,4 %
4,05	3,52	3,74	3,55	13,1 %	7,6 %	12,3 %

Für beide Proben weist die Kalibrierung, die auf den Daten des ganzen Wafers beruht, den größten Fehler auf und ist somit ungeeignet für die endgültige Kalibrierung. Für den Basiswiderstand von $\rho = 2,4 \, \Omega\text{cm}$ ist die Kalibrierung auf der Basis der Daten vom kleinsten Messbereich am besten geeignet, während für den Basiswiderstand von $\rho = 4,05 \, \Omega\text{cm}$ die des mittleren Messbereiches am besten geeignet ist. Da aber zum einen in der PV viel mit Wafern im Bereich von $1 - 3 \, \Omega\text{cm}$ gearbeitet wird und zum anderen die Kalibrierung aufgrund des mittleren Messbereich für keine der beiden Testproben wirklich gut geeignet ist im Gegensatz zu der des kleinsten Messbereiches, werden für die endgültige Kalibrierung die Daten des kleinsten Messbereiches verwendet. Als Kalibrierfunktion ergibt sich anhand dieser Daten folgende Gleichung:

$$I_{PL} = 292,97 (\Omega\text{cm})^{-1} \cdot \rho^{-0,64} \quad (5-5)$$

5.3.2.2 Kalibrierung für n-Typ Silicium mit rauer Oberfläche

Da es im n-Typ Probensatz aus dem Abschnitt 5.1 nur sehr wenige Proben ohne thermische Donatoren gab, wurden für die Kalibrierung zusätzlich die Proben aus der Gruppe 1, bei denen der Basiswiderstand vor und nach Austreiben der thermischen Donatoren im Randbereich übereinstimmte, verwendet. Aufgrund dieser Ausgangsbasis, dass die Kalibrierproben schon thermische Donatoren und damit Ringstrukturen im PL-Bild enthalten, ist eine Mittelung des PL-Signals über den ganzen Wafer für die Kalibrierung ungeeignet. Daher werden nur die Mittelwerte über die beiden unterschiedlich großen Eckbereiche verwendet. Die untergrundkorrigierten Mittelwerte des PL-Signals beider Flächen sind in Abbildung 5-12 in Abhängigkeit vom Mittelwert der 4-Spitzen-Messung nach dem Austreiben der thermischen Donatoren aufgetragen. Die Messdaten beider Auswertebereiche sind wie bei den p-Typ Proben mittels der Formel $I_{PL} = A \cdot \rho^b$ angenähert worden.

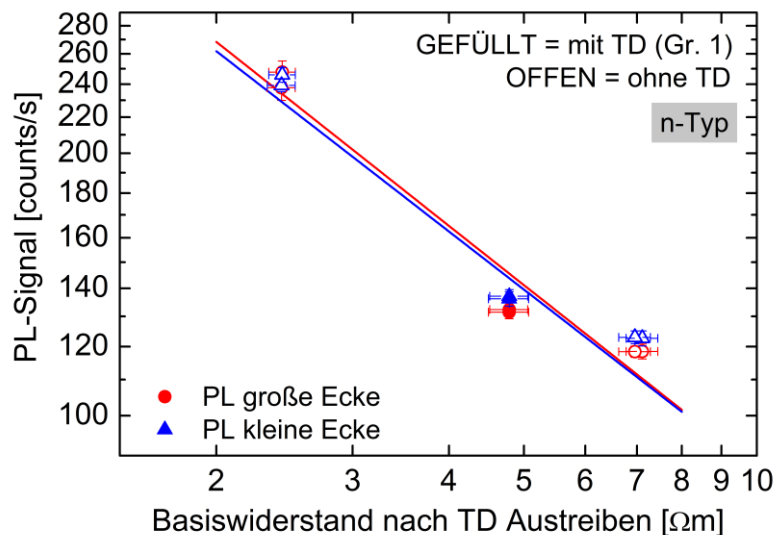


Abbildung 5-12: Mittelwerte des PL-Signals der zwei verschieden großen Auswertebereiche in Abhängigkeit des Basiswiderstandes nach Austreiben der thermischen Donatoren für die n-Typ Kalibrierproben. Die jeweiligen Annäherungen wurden mittels $I_{PL} = A \cdot \rho^b$ durchgeführt.

Für alle Proben sind die Mittelwerte beider Bereiche vergleichbar, so dass sich die Kalibriergeraden nur minimal voneinander unterscheiden. Trotzdem wurden beide Kalibrierungen ebenfalls an zwei nicht für die Kalibrierung verwendeten Wafern mit $\rho = 2,7 \, \Omega\text{cm}$ bzw. $\rho = 5,4 \, \Omega\text{cm}$ auf der Basis von PL-Messungen in dem rot gekennzeichneten Bereich von Abbildung 5-10 bestimmt und die Unterschiede der Ergebnisse vom gemessenen Basiswiderstand ermittelt:

Tabelle 5-2: Berechnete Basiswiderstände mittels der drei Kalibrierungen aus der Mittelung des PL-Signals im rot gekennzeichneten Bereich von Abbildung 5-10 und ihre Abweichung vom gemessenen Basiswiderstand nach Austreiben der thermischen Donatoren.

ρ_{mess} [Ωcm]	ρ (gr. Ecke) [Ωcm]	ρ (kl. Ecke) [Ωcm]	Abw. gr. Ecke	Abw. kl. Ecke
5,4	4,86	5,11	10 %	5,4 %
2,74	3,74	2,54	7,6 %	6,9 %

Für beide Proben weist die Kalibrierung, die auf dem kleineren Messfleck beruht, eine bessere Vorhersage des Basiswiderstandes auf. Daher wird für die Berechnungen im Folgenden diese Kalibrierung verwendet, für die sich folgende Gleichung aus der Näherung ergibt:

$$I_{PL} = 430,21 (\Omega\text{cm})^{-1} \cdot \rho^{-0,67} \quad (5-6)$$

5.3.3 Überprüfung des Ansatzes

Anhand aller Proben aus Abschnitt 5.1 wurden die im vorangegangenen Abschnitt ermittelten Kalibrierungen überprüft. Für alle Proben wurde aus dem as-cut PL-Bild der Mittelwert des PL-Signals für den rot markierten Bereich in der linken oberen Waferecke in Abbildung 5-10 bestimmt. Dieser Wert wurde mittels der jeweiligen Kalibrierungen für n- bzw. p-Typ Silicium in einen Widerstandswert umgerechnet. Der Basiswiderstand nach Austreiben der thermischen Donatoren wurde mittels 4-Spitzen-Messung bestimmt. Für einen guten Vergleich wurden die mittels PL bestimmten Widerstandswerte über die gemessenen Basiswiderstandswerte aufgetragen, wobei hier sowohl der Mittelwert über den ganzen Wafer als auch die Standardabweichung dargestellt sind. Stimmt die Vorhersage genau mit dem Messwert überein, so liegen die Datenpunkte auf der Winkelhalbierenden (gestrichelte Linie). Für die p-Typ Cz-Silicium Wafer ist der Vergleich im linken Graph und für die n-Typ Cz-Silicium Wafer im rechten Graph der Abbildung 5-13 dargestellt.

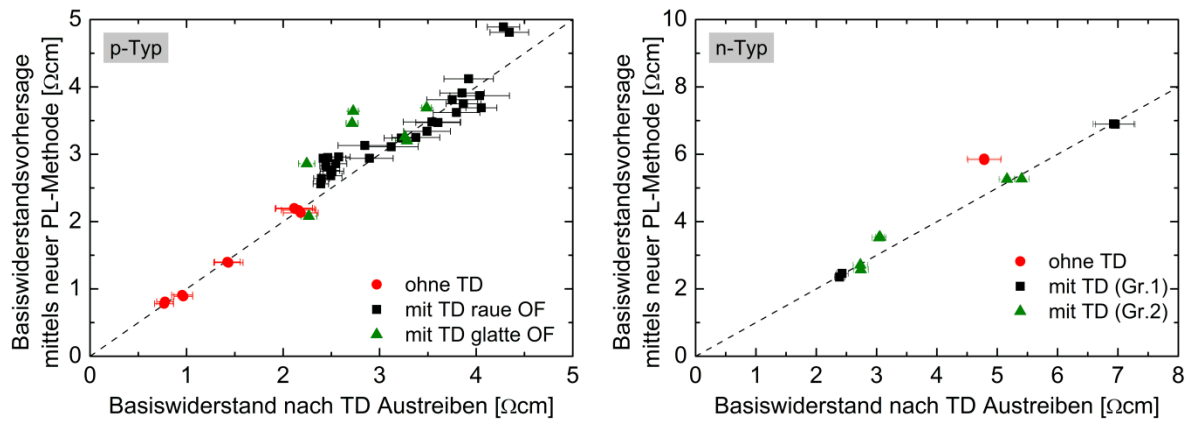


Abbildung 5-13: Vergleich der mittels PL-Vorhersage bestimmten Basiswiderstände mit den gemessenen Werten nach Austreiben der thermischen Donatoren. Die gestrichelte Linie gibt jeweils die Winkelhalbierende wieder.

Aufgrund der lateralen Schwankungen des Basiswiderstandes über einen Wafer ist die Standardabweichung auf den gemessenen Basiswiderstand teilweise nicht zu vernachlässigen. Auch wenn der Mittelwert an sich nicht mit dem vorhergesagten Wert übereinstimmt, liegen innerhalb ihrer x-Achsen-Fehler viele Datenpunkte des p-Typ Cz-Silizium trotzdem auf der Winkelhalbierenden. Die größte Abweichung zeigen hier, wie erwartet, die Proben mit der glatten Waferoberfläche im as-cut Zustand, da sich diese geänderte Optik auf das Eindringverhalten des Lasers in den Wafer auswirkt.

Für die n-Typ Cz-Silizium Wafer sind außer für die Probe ohne thermische Donatoren die Basiswiderstände aus der Vorhersage und der Messung bis auf 0,5 Ωcm vergleichbar. Für die Abweichungen im n-Typ Cz-Silizium kann es mehrere Gründe geben: (i) Auch in der Waferecke liegen thermische Donatoren vor wodurch das PL Signal erhöht ist und somit ein zu niedriger Basiswiderstand vorhergesagt wird. (ii) Aufgrund von lateralen Schwankungen der Dotierstoffe über den Wafer ist der Basiswiderstand am Waferrand anders als in der Wafermitte. Dies hat zur Folge, dass ein abweichender Wert vorhergesagt wird. (iii) Die geringe Anzahl an Messpunkten für die Kalibriergerade kombiniert mit der Tatsache, dass Proben mit thermischen Donatoren für die Kalibrierung verwendet werden mussten, da geeignetes Material ohne thermische Donatoren nicht vorhanden war.

Wie groß die Abweichung der PL-Vorhersage vom tatsächlich gemessenen Basiswiderstand nach Austreiben der thermischen Donatoren ist, wird in Abbildung 5-14 gezeigt. Der Fehler auf die Abweichung wurde mittels Fehlerfortpflanzung berechnet.

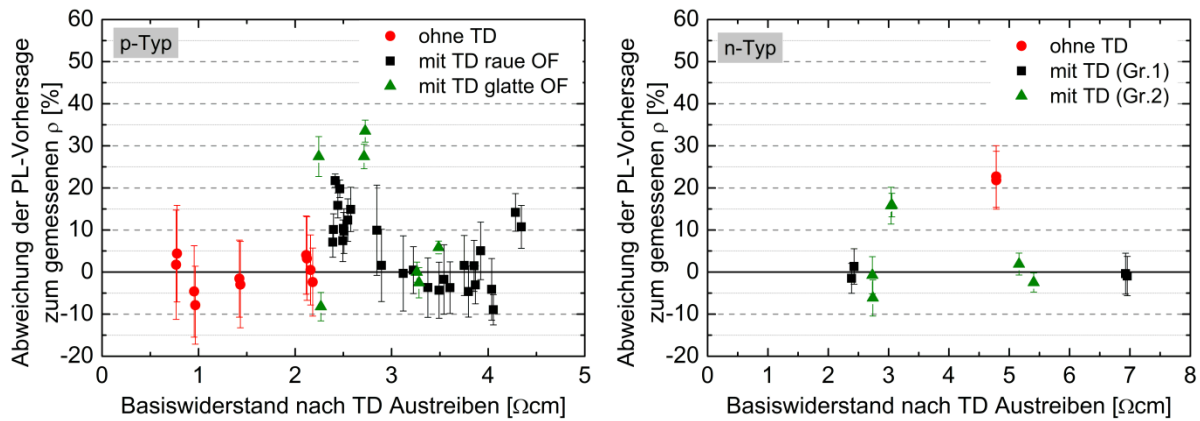


Abbildung 5-14: Abweichung der mittels PL vorhergesagten Basiswiderstände von den tatsächlich gemessenen Basiswiderständen nach Austreiben der thermischen Donatoren in Abhängigkeit der gemessenen Basiswiderstände.

Aufgrund dessen, dass der Basiswiderstand des n-Typ Cz-Siliciums höher ist als der des p-Typ Cz-Siliciums, ist die relative Abweichung der Vorhersage von den tatsächlich gemessenen Basiswiderständen für beide Materialien vergleichbar. Die Proben mit der glatten Waferoberfläche weichen, wie nach Abbildung 5-13 zu erwarten war, teilweise stärker ab als alle anderen Proben.

Wie in Abschnitt 5.2 demonstriert wurde, hat eine im as-cut Zustand gemessene Abweichung auf die Berechnung des Emitterschichtwiderstandes einen größeren Einfluss für Proben mit niedrigem Basiswiderstand als für Wafer mit hohem Basiswiderstand. Dies bedeutet, dass die Abweichungen der PL-Vorhersage auf dem untersuchten p-Typ Silicium sich stärker auf den berechneten Emitterschichtwiderstand auswirken als es für das untersuchte n-Typ Silicium der Fall ist.

Um zu überprüfen, ob die Genauigkeit der Basiswiderstandsvorhersage mittels PL für die Proben aus Abschnitt 5.1 gut genug ist, um einen zusätzlichen Tempersschritt für die korrekte Berechnung des Emitterschichtwiderstandes unnötig zu machen, wurde die gemessene mit der maximal erlaubten Abweichung, bei der die Emitterberechnung einen maximalen Fehler von 5 % hat, verglichen. Diese Überprüfung wurde anhand der berechneten Daten für einen Emitterschichtwiderstand von $120 \Omega/\text{sq}$ und eine Waferdicke von $180 \mu\text{m}$ für verschiedene Widerstandsbereiche durchgeführt. Für diesen Vergleich ist für das p-Typ Cz-Silicium in Tabelle 5-3 die maximale Abweichung der Vorhersage und die Anzahl der Wafer dieses Widerstandsbereiches für die einzelnen Gruppen angegeben sowie die maximal erlaubte Abweichung unter den angegebenen Bedingungen zusammen mit der Anzahl der Wafer pro Gruppe, die das Limit unterschritten haben. Für das n-Typ Cz-Silicium ist dieser Vergleich in Tabelle 5-4 zusammengestellt.

Tabelle 5-3: Maximale Abweichung der PL-Vorhersage vom tatsächlich gemessenen Basiswiderstand nach Austreiben der thermischen Donatoren für das p-Typ Silicium und die maximal erlaubte Abweichung, um einen Emitter mit 120 Ω/sq bei einer Waferdicke von 180 μm mit einem maximalen Fehler von 5 % zu berechnen. In Klammern ist die jeweilige Anzahl der Wafer bzw. wie viele Wafer einer Gruppe das Limit erfüllt haben angegeben.

Basiswiderstand nach TD Austreiben	Abw. PL-Vorhersage (raue OF)	Abw. PL-Vorhersage (glatte OF)	Erlaubte Abweichung für $\Delta R_{sh}^E < 5\%$ ⁹
0,5-1 Ωcm	-7,9 % / +4,4 % (4)	---	-2,1 % / +2,4 % (1;-)
1-2 Ωcm	-3,0 % / +0 % (2)	---	-4,2 % / +5,1 % (2;-)
2-3 Ωcm	-2,3 % / +21,7 % (16)	-8,2 % / +33,5 % (4)	-8,1 % / +10,7 % (11;0)
3-4 Ωcm	-4,6 % / +5,0 % (11)	-2,5 % / +5,8 % (4)	-11,6 % / +17,1 % (11;4)
4-5 Ωcm	-9,0 % / +14,2 % (4)	---	-14,9 % / +24,2 % (4;-)

Ohne Berücksichtigung der Standardabweichung des gemessenen Basiswiderstandes nach Austreiben der thermischen Donatoren ist für 85 % der Proben mit einer rauen Waferoberfläche und einem, für die PV-Industrie relevanten, Basiswiderstand von 1 - 5 Ωcm die Vorhersage des Basiswiderstandes genau genug, um für die Emitterberechnung geeignet zu sein, sofern ein beidseitiger Emitter mit 120 Ω/sq verwendet werden soll. Für die Wafer mit glatter Oberfläche wurde dagegen nur für 50 % der Proben der Basiswiderstand mit ausreichender Genauigkeit vorhergesagt. Für Emitter mit einem geringeren Schichtwiderstand werden aufgrund der Ergebnisse in Abschnitt 5.2 noch mehr Vorhersagen von ausreichender Genauigkeit für die Berechnung des Emitterschichtwiderstandes sein.

Tabelle 5-4: Maximale Abweichung der PL-Vorhersage vom tatsächlich gemessenen Basiswiderstand nach Austreiben der thermischen Donatoren für das n-Typ Silicium und die maximal erlaubte Abweichung, um einen Emitter mit 120 Ω/sq bei einer Waferdicke von 180 μm mit einem maximalen Fehler von 5 % zu berechnen. In Klammern ist die jeweilige Anzahl der Wafer bzw. wie viele Wafer einer Gruppe das Limit erfüllt haben angegeben.

Basiswiderstand nach TD Austreiben	Abw. PL-Vorhersage (Kalibrierproben)	Abw. PL-Vorhersage (mit TD, Gr. 2)	Erlaubte Abweichung für $\Delta R_{sh}^E < 5\%$ ⁹
2-3 Ωcm	-1,5 % / +1,3 % (2)	-6,2 % / +0 % (2)	-8,1 % / +10,7 % (2;2)
3-4 Ωcm	---	-0 % / +15,9 % (2)	-11,6 % / +17,1 % (-;2)
4-5 Ωcm	-0 % / +22,7 % (2)	---	-14,9 % / +24,2 % (2;-)
5-6 Ωcm	---	-2,5 % / +1,9 % (2)	-18,0 % / +32,2 % (-;2)
> 6 Ωcm	-0,9 % / +0 % (2)	---	-20,9 % / +41,3 % (2;-)

⁹ aus Abbildung 5-6, gültig für einen beidseitigen Emitter mit 120 Ω/sq und eine Waferdicke von 180 μm

Für das n-Typ Cz-Silicium wurde der Basiswiderstand aller Wafer aus Abschnitt 5.1 genau genug bestimmt, um den hier betrachteten Emitter mit einem Fehler von $< 5\%$ vorherzusagen. Die Ursache für den Qualitätsunterschied der PL-Vorhersage zwischen p-Typ und n-Typ Silicium liegt eindeutig im Basiswiderstand der Proben, denn für Basiswiderstände größer $3\ \Omega\text{cm}$ wurde auch für alle p-Typ Wafer der Basiswiderstand mit ausreichender Genauigkeit bestimmt. Insgesamt scheint die Kalibrierung für beide Dotiertypen schon sehr geeignet zu sein, allerdings muss sie noch an unabhängigen Proben getestet werden.

Der Vergleich der Werte für die Abweichung vom tatsächlichen dotierstoffbedingten Basiswiderstand, die sich einmal aufgrund der thermischen Donatoren und einmal durch die Vorhersage mittels PL ergeben, zeigt, dass die Basiswiderstände, die mittels PL vorhergesagt wurden wesentlich genauer den dotierstoffbedingten Basiswiderstand widerspiegeln als die reine Widerstandsmessung im as-cut Zustand. Zur Verdeutlichung dieser Beobachtung sind in Abbildung 5-15 die Abweichungen der PL-Vorhersage gegen die Abweichungen aufgrund von thermischen Donatoren aufgetragen.

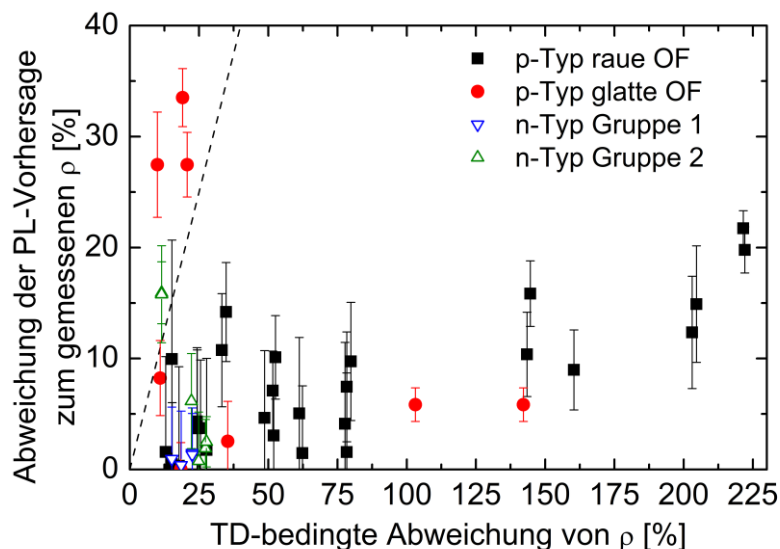


Abbildung 5-15: Vergleich der Abweichungen vom dotierstoffbedingten Basiswiderstand, die sich mittels PL-Vorhersage bzw. aus der Messung bei vorliegenden thermischen Donatoren ergeben. Die gestrichelte Linie gibt die Winkelhalbierende wieder.

Bis auf einige Wafer, wie z.B. drei der p-Typ Proben mit glatter Oberfläche, liegen die Punkte des Vergleiches unterhalb der Winkelhalbierenden und somit ist die Abweichung der PL-Vorhersage kleiner als die durch thermische Donatoren bedingte Abweichung.

5.3.4 Anwendung innerhalb der Produktion

Für die Entwicklung der Methode der Basiswiderstandsbestimmung mittels PL im as-cut Zustand von Cz-Wafern wurde für die Messung der Basiswiderstände nach Austreiben der thermischen Donatoren die 4-Spitzen-Messtechnik (s. Abschnitt 2.8.2.1) verwendet. Inner-

halb der Produktion wird der Schichtwiderstand allerdings mittels eines automatisierten induktiven Schichtwiderstandmessgerätes (s. Abschnitt 2.8.2.2) ermittelt. Damit die Berechnung des Emitterschichtwiderstandes mit Hilfe des mittels PL vorhergesagten Basiswiderstandes auch innerhalb der Zellproduktion durchgeführt werden kann, muss der vorhergesagte Basiswiderstand mit dem nach Austreiben der thermischen Donatoren automatisiert gemessenen übereinstimmen.

Für diese Untersuchung wurden n-Typ¹⁰ Cz-Silicium Proben verwendet, für die sowohl ein as-cut PL-Bild als auch der automatisiert gemessene Basiswiderstand nach Austreiben der thermischen Donatoren vorhanden war. Die Analyse dieser Testproben wurde wie im Abschnitt 5.3.3 für den Probensatz aus Abschnitt 5.1 durchgeführt: Aus dem as-cut PL-Bild wurde der Mittelwert des PL-Signals für den rot markierten Bereich in der linken oberen Waferecke in Abbildung 5-10 bestimmt und mittels der Kalibrierung für n-Typ Silicium in einen Widerstandswert umgerechnet. Diese mittels PL bestimmten Widerstandswerte wurden über die gemessenen Basiswiderstandswerte aufgetragen, wobei hier sowohl der Mittelwert über den ganzen Wafer als auch die Standardabweichung dargestellt sind. Für die Testproben und die n-Typ Cz-Silicium Wafer des vorangegangenen Abschnittes sind diese Daten in der Abbildung 5-16a dargestellt. Die Abweichung der PL-Vorhersage vom tatsächlich gemessenen Basiswiderstand nach Austreiben der thermischen Donatoren wird in Abbildung 5-16b gezeigt. Der Fehler auf die Abweichung wurde mittels Fehlerfortpflanzung berechnet.

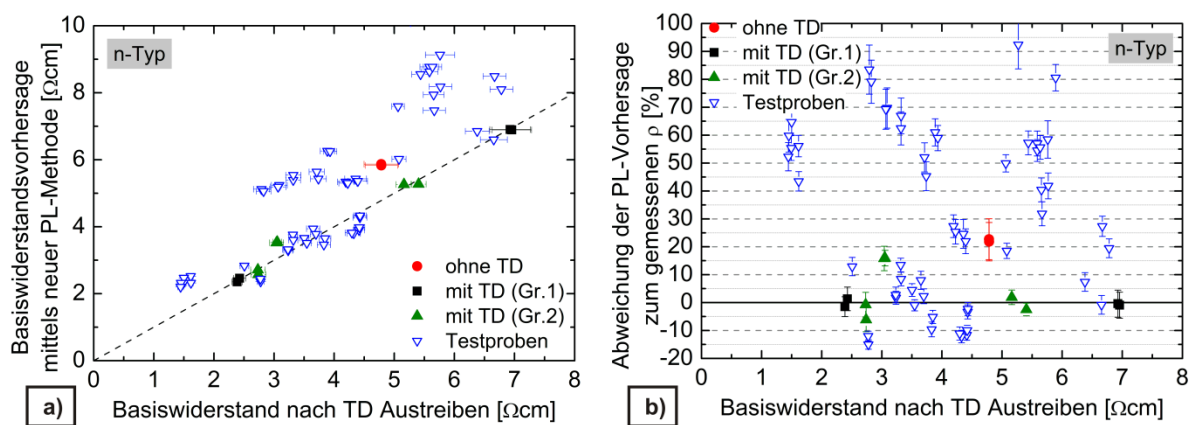


Abbildung 5-16: (a) Vergleich der mittels PL-Vorhersage bestimmten Basiswiderstände mit den gemessenen Werten nach Austreiben der thermischen Donatoren. Die gestrichelte Linie gibt jeweils die Winkelhalbierende wieder. Bei ausgefüllten Symbolen wurde der Basiswiderstand mittels 4-Spitzen-Messung und bei offenen Symbolen mittels induktiver Messung bestimmt. (b) Abweichung der mittels PL vorhergesagten Basiswiderstände von den tatsächlich gemessenen Basiswiderständen nach Austreiben der thermischen Donatoren in Abhängigkeit der gemessenen Basiswiderstände.

Für die Testproben haben die Datenpunkte teilweise einen Abstand von ca. 2 Ωcm zur Winkelhalbierenden. Dies spiegelt sich auch in den berechneten Abweichungen vom tatsächlich

¹⁰ Für p-Typ Silicium waren nicht alle erforderlichen Messdaten vorhanden. Der Test muss nachgeholt werden.

gemessenen Basiswiderstand wieder. Allerdings ist für diese Wafer die Oberflächenbeschaffenheit im as-cut Zustand nicht bekannt, so dass besonders große Abweichungen von der Winkelhalbierenden auch durch die Oberflächenbeschaffenheit begründet sein können. Für einige wenige Proben dieser Charge wurden neben den induktiven Widerstandsmessungen auch 4-Spitzen-Messungen durchgeführt (jeweils über die Waferdiagonale¹¹). Aus dem Vergleich dieser Messkurven, die in Abbildung 5-17 dargestellt sind, lässt sich der Grund für die Abweichungen zu höher vorhergesagten Basiswiderständen ableiten: Aufgrund der lateralen Schwankungen der Dotierstoffe über den Wafer ist der Basiswiderstand am Waferrand höher als in der Wafermitte, dadurch werden höhere Werte vorhergesagt. Außerdem misst das induktive Messgerät aufgrund seines Aufbaus (s. Abschnitt 2.8.2.2) nicht so nah an die Waferkante heran wie das 4-Spitzen-Messgerät, so dass ein niedrigerer Mittelwert für den Basiswiderstand nach Austreiben der thermischen Donatoren aus der induktiven Messung ermittelt wird. Diese zwei gegenläufigen Effekte auf einem Wafer führen zu besonders hohen Abweichungen zwischen der Messung und der Vorhersage.

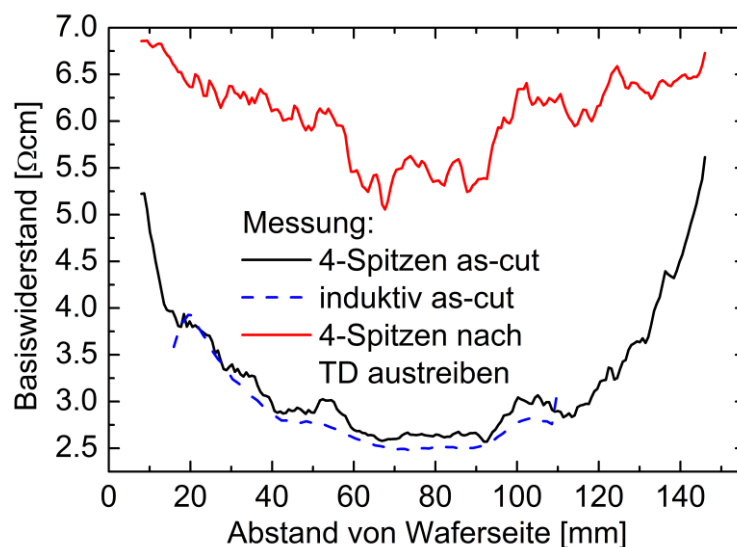


Abbildung 5-17: Basiswiderstandsmessungen eines Wafers über die Waferdiagonale im as-cut Zustand und nach Austreiben der thermischen Donatoren. Die durchgezogenen Linien stellen Messungen mit dem 4-Spitzen-Messgerät dar und die gestrichelte Linie eine Messung mit dem induktiven Messgerät.

Auch für diese Proben wurde überprüft, ob die Genauigkeit der Basiswiderstandsvorhersage mittels PL gut genug ist, um einen zusätzlichen Tempersschritt für die korrekte Berechnung des Emitterschichtwiderstandes unnötig zu machen. Für diese Überprüfung wurde wieder die gemessene mit der maximal erlaubten Abweichung, bei der die Emitterberechnung einen maximalen Fehler von 5 % hat, anhand der berechneten Daten für einen Emitterschichtwiderstand von $120 \text{ } \Omega/\text{sq}$ und eine Waferdicke von $180 \text{ } \mu\text{m}$ für verschiedene Widerstandsbe-

¹¹ Für die induktive Widerstandsmessung erfolgte die Messung über die Waferdiagonale nur im as-cut Zustand

reiche verglichen. Dieser Vergleich ist für die Testproben in Tabelle 5-5 dargestellt, wobei die maximale Abweichung der Vorhersage und die Anzahl der Wafer dieses Widerstandsbereiches angegeben ist sowie die maximal erlaubte Abweichung unter den angegebenen Bedingungen zusammen mit der Anzahl der Wafer, die das Limit unterschritten haben.

Tabelle 5-5: Maximale Abweichung der PL-Vorhersage vom tatsächlich gemessenen Basiswiderstand nach Austreiben der thermischen Donatoren für die Testproben und die maximal erlaubte Abweichung, um einen Emitter mit $120 \Omega/\text{sq}$ bei einer Waferdicke von $180 \mu\text{m}$ mit einem maximalen Fehler von 5 % zu berechnen. In Klammern ist die jeweilige Anzahl der Wafer bzw. wie viele das Limit erfüllt haben angegeben.

Basiswiderstand nach TD Austreiben	Abw. PL-Vorhersage (Testproben)	Erlaubte Abweichung für $\Delta R_{sh}^E < 5\%$ ¹²
1-2 Ωcm	-0 % / +64,7 % (6)	-4,2 % / +5,1 % (0)
2-3 Ωcm	-15,0 % / +83,5 % (5)	-8,1 % / +10,7 % (0)
3-4 Ωcm	-9,6 % / +69,3 % (18)	-11,6 % / +17,1 % (10)
4-5 Ωcm	-12,2 % / +27,4 % (10)	-14,9 % / +24,2 % (7)
5-6 Ωcm	-0 % / +92,4 % (12)	-18,0 % / +32,2 % (2)
> 6 Ωcm	-0,8 % / +27,3 % (4)	-20,9 % / +41,3 % (4)

Während für das n-Typ Cz-Silicium aus Abschnitt 5.1 der Basiswiderstand aller Wafer genau genug bestimmt wurde, um den hier betrachteten Emitter mit einem Fehler von $< 5\%$ vorherzusagen, war das jedoch nur für 42 % der Testwafer der Fall. Die beobachteten lateralen Dotierstoffschwankungen über diese Testwafer sind zusammen mit dem Messbereich der automatisierten Basiswiderstandsmessung die wahrscheinlichste Ursache für diese Abweichungen.

Aufgrund der großen Abweichungen ergibt sich für diesen Probensatz ein anderes Bild für den Vergleich der Abweichungen vom tatsächlichen dotierstoffbedingten Basiswiderstand, die sich einmal aufgrund der thermischen Donatoren und einmal durch die Vorhersage mittels PL ergeben. Dieser Vergleich ist in Abbildung 5-18 dargestellt.

¹² aus Abbildung 5-6, gültig für einen beidseitigen Emitter mit $120 \Omega/\text{sq}$ und eine Waferdicke von $180 \mu\text{m}$

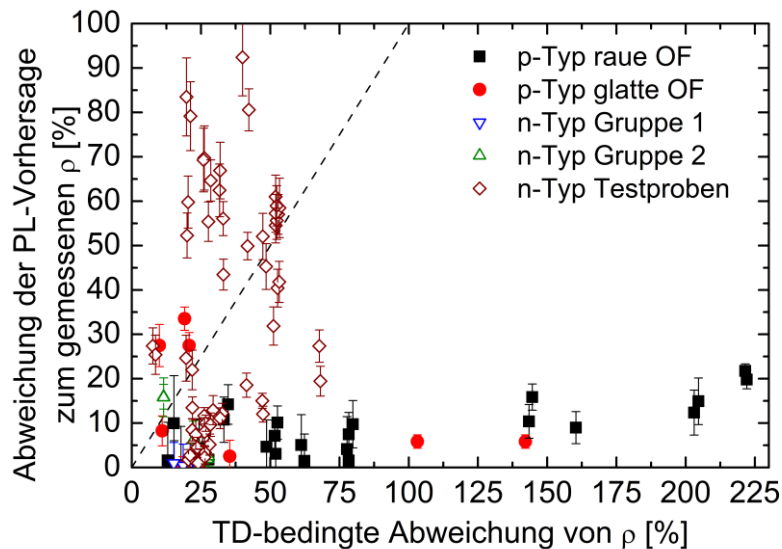


Abbildung 5-18: Vergleich der Abweichungen vom dotierstoffbedingten Basiswiderstand, die sich mittels PL-Vorhersage bzw. aus der Messung bei vorliegenden thermischen Donatoren ergibt. Die gestrichelte Linie gibt die Winkelhalbierende wieder.

Für die Testproben aus n-Typ Cz-Silicium ist für ca. die Hälfte der Proben die Abweichung aufgrund der PL-Vorhersage größer als die durch thermische Donatoren bedingte Abweichung. Dies macht deutlich, dass für die Verwendung der Methode die bestehende Kalibrierung als Basis für die Berechnung des Emitterschichtwiderstandes aus automatisiert gemessenen Schichtwiderständen an die Eigenschaften des automatisierten Messgerätes angepasst werden muss. Eine mögliche Alternative könnte eine Modifizierung des Messgerätes sein, indem eine externe Triggerung, wie in Abschnitt 4.1 vorgeschlagen, verwendet wird, so dass auch die Randbereiche von Wafern gemessen werden.

5.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde gezeigt, wie stark thermische Donatoren die Basiswiderstandsmessung im as-cut Zustand beeinflussen, so dass es Zellherstellern nicht möglich ist den Basiswiderstand ihrer eingekauften Wafer zu kontrollieren. Aufgrund dieser Tatsache ist es, wie im zweiten Teil des Kapitels gezeigt wurde, außerdem nicht möglich, ohne einen vorherigen Temperschnitt zum Austreiben der thermischen Donatoren, den Emitterschichtwiderstand mittels Inline-Prozesskontrolle korrekt zu bestimmen. Wie mit Hilfe einfacher Berechnungen gezeigt wurde, hängt die akzeptable Abweichung der Basiswiderstandsmessung im as-cut Zustand vom Wert des Basiswiderstands, der Waferdicke als auch vom angestrebten Emitterschichtwiderstand ab. Hierbei zeigt sich, dass je höher der Basiswiderstand ist, desto größer darf die Abweichung sein. Aber je dicker der Wafer ist bzw. je höher der angestrebte Emitterschichtwiderstand ist, desto genauer muss der Basiswiderstand im as-cut Zustand bestimmt sein.

Im letzten Teil des Kapitels wurde eine neue Methode vorgestellt und evaluiert mit der der rein dotierstoffabhängige Basiswiderstand auch bei vorhandenen thermischen Donatoren bestimmt werden kann. Für p-Typ und n-Typ Cz-Silizium ist die aktuelle Kalibrierung schon genau genug, um für einen breiten Variationsbereich aus Basiswiderstand, Waferdicke und Zielemitterschichtwiderstand den tatsächlichen Emitterschichtwiderstand genau zu bestimmen. Allerdings zeigt der Vergleich der Vorhersage mit Basiswiderständen, die mittels des automatisierten induktiven Messgerätes nach Austreiben der thermischen Donatoren gemessen wurde, auf n-Typ Cz-Silizium teilweise starke Abweichungen. Diese Abweichungen konnten zum einen auf die lateralen Dotierstoffschwankungen der Wafer und zum anderen auf den Messbereich der Widerstandsmessung mittels des automatisierten Messgerätes zurückgeführt werden. Durch eine Anpassung der Kalibrierung oder des Messgerätes sollten die Abweichungen minimierbar sein.

6 Bor-Sauerstoff-Komplex in kompensiertem Cz-Silicium

In bordotiertem Cz-Silicium wird die Ladungsträgerlebensdauer durch den Bor-Sauerstoff-Komplex (BO-Komplex) limitiert. Die Ursache für diesen rekombinationsaktiven Komplex bildet eine Verbindung aus Bor und Sauerstoff (s. Abschnitt 2.6.1). In diesem Kapitel wird das unterschiedliche Verhalten des BO-Komplexes in kompensiertem p-Typ und n-Typ Silicium untersucht.

6.1 Bor-Sauerstoff-Komplex in kompensiertem p-Typ Cz-Silicium

In der Vergangenheit wurde gezeigt, dass in nicht kompensiertem p-Typ Cz-Silicium die normierte Konzentration der BO-Komplexe N_t^* quadratisch von der Sauerstoffkonzentration und linear von der Borkonzentration abhängt [60-62]. Für kompensiertes p-Typ Silicium wurde dagegen eine Abhängigkeit von der Nettodotierstoffkonzentration beobachtet [63, 124]. In neuerem kompensiertem p-Typ Silicium, das zur Vermeidung des Umschlagspunktes zusätzlich noch Gallium als Dotierstoff enthält, wurde jedoch erneut eine Abhängigkeit der Defektkonzentration von der Borkonzentration beobachtet [69]. Anhand des Satzes von Lebensdauerproben aus dem kompensierten Kristall P1 aus Abschnitt 7.1 und anhand von Lebensdauerproben aus Nachbarwafern der Untersuchung an kompensiertem p-Typ Cz-Silicium aus Referenz [66] und der von M. Forster zur Verfügung gestellten Daten seiner Untersuchung an zusätzlich galliumdotiertem Cz-Silicium [69] werden die beobachteten Abhängigkeiten vereint und mit der parallel von Voronkov et al. entwickelten Modifikation des Theoriemodells [70] verglichen. Für diese Untersuchung wird zunächst anhand der nur mit Bor und Phosphor dotierten Proben die Theorie der Abhängigkeit von der Nettodotierstoffkonzentration überprüft, um dann im darauffolgenden Unterkapitel anhand aller Proben eine gemeinsame Abhängigkeit für alle Proben zu demonstrieren.

Anhand der IV-Parameter der Solarzellen aus UMG- und Siemensfeedstock in Abschnitt 8.1 wird deutlich, dass das UMG-Silicium bei gleicher Nettodotierstoffkonzentration im Vergleich zu dem vorhandenen unkompensierten Silicium stärker degradiert. Mittels des Regenerationsprozesses [125, 126] ist es möglich Cz-Silicium dauerhaft in einen Zustand zu versetzen, in dem der Bor-Sauerstoff-Komplex nicht rekombinationsaktiv ist und auch unter Beleuchtung nicht wird, wodurch gute Lebensdauern im Silicium vorliegen. Dies ist eine Möglichkeit UMG Cz-Silicium für Solarzellen attraktiver zu machen, sofern der Regenerationsprozess zum einen nicht länger dauert als für Cz-Silicium aus dem Siemens-Prozess und zum anderen insgesamt in akzeptabler Zeit durchzuführen ist. Da der Vergleich des Regenerationsverhaltens von kompensiertem und nicht kompensiertem Silicium bisher nur anhand von Lebensdauerproben untersucht wurde, wird im Rahmen dieser Arbeit erstmals ein Vergleich basierend

auf Solarzellen vorgestellt. Für diesen Vergleich wird das Regenerationsverhalten anhand von PERC Solarzellen der Kristalle P1 und P2 in Abschnitt 6.1.3 untersucht, um herauszufinden ob ein Regenerationsprozess für dieses UMG-Silicium wirtschaftlich rentabel ist.

6.1.1 Abhängigkeit des BO-Komplexes von den Dotierstoffkonzentrationen in Bor und Phosphor dotiertem Silicium

Für nur bordotiertes Cz-Silicium ist nachgewiesen, dass die normierte Defektkonzentration N_t^* linear von der Borkonzentration $[B]$ abhängt. Daher eignet sich nicht kompensiertes Cz-Silicium, dessen Nettodotierstoffkonzentration N_{netto} der Borkonzentration $[B]$ entspricht, als Referenz, um Abweichungen in der Abhängigkeit der Defektkonzentration in bor- und phosphordotiertem Cz-Silicium sichtbar zu machen. Wafer von zwei unterschiedlich dotierten, unkompensierten Cz-Silicium Kristallen mit einer Borkonzentration von $7,6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ bzw. $3,1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ wurden als Referenz verwendet, wobei der eine von beiden, bezeichnet mit Ref. 2008, parallel zu dem untersuchten UMG-Silicium von 2008 hergestellt wurde. Für das bor- und phosphordotierte Cz-Silicium wurden Wafer von verschiedenen Kristallpositionen der Kristalle P1 und P5 (s. Kapitel 3) verwendet und zusätzlich Wafer von einem Kristall aus 50 % UMG-Feedstock von 2008 und einem Kristall aus 33 % UMG-Feedstock von 2010 untersucht. Anhand dieses großen Probensatzes aus verschiedenen Kristallen war es möglich, einen relativ breiten Bereich an Borkonzentrationen ($1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ bis $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) und Nettodotierstoffkonzentrationen ($3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ bis $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) abzudecken.

Wie in Abschnitt 7.1 für die Lebensdauerproben des Kristalls P1 beschrieben, wurden die Lebensdauer¹³ aller Proben nach Tempern der Probe τ_0 und nach vollständiger Degradation τ_{deg} bestimmt und daraus über Gleichung (2-24) die Defektkonzentration aller Proben berechnet. Die Bor- und Nettodotierstoffkonzentrationen der Proben aus Kristall P1 stammen aus den Ergebnissen in Kapitel 4. Für die anderen Materialien stammen die Daten aus Referenz [66].

Da die Defektkonzentration quadratisch von der Sauerstoffkonzentration abhängt und diese über einen Kristall variiert, wurden die berechneten Werte der Defektkonzentration mittels der für die Proben bestimmten Sauerstoffkonzentration über den folgenden Zusammenhang normiert:

$$N_{t,norm}^* = \frac{N_t^*}{[O_i]^2} \quad (6.1)$$

Diese Normierung, durch die der Einfluss des Sauerstoffes auf die Defektkonzentration eliminiert wurde, macht eine Betrachtung der reinen Abhängigkeit von den Dotierstoffkonzentrationen möglich. In Abbildung 6-1 ist die auf Sauerstoff normierte Defektkonzentration

¹³ Die Lebensdaueremessungen in diesem Kapitel sind in Zusammenarbeit mit Johanna Schmidt entstanden.

$N_{t, \text{norm}}^*$ des BO-Komplexes in Abhängigkeit der Nettodotierstoffkonzentration (gefüllte Symbole) und in Abhängigkeit der Borkonzentration (offene Symbole) dargestellt. Die Werte des unkompensierten Siliciums, für welches $[B] = N_{\text{netto}}$ gilt, sind mit halbgefüllten Symbolen dargestellt, da die Punkte in beiden Auftragungsarten die gleiche x-Koordinate haben. Der Fehler auf die normierte Defektkonzentration wurde mittels Fehlerfortpflanzung unter Verwendung einer Unsicherheit von 10 % auf die gemessenen Lebensdauern berechnet.

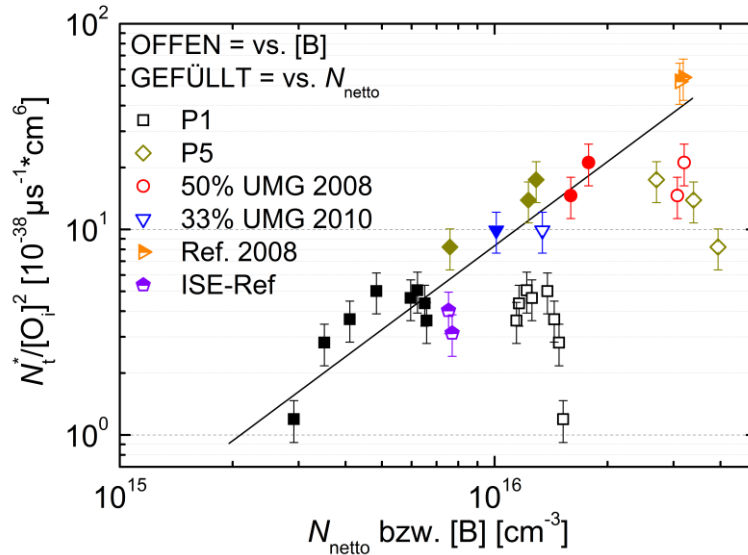


Abbildung 6-1: Auf Sauerstoff normierte Defektkonzentration N_t^* des BO-Komplexes aufgetragen in Abhängigkeit der Nettodotierstoffkonzentration N_{netto} (gefüllte Symbole) bzw. in Abhängigkeit der Borkonzentration $[B]$ (offene Symbole) für Cz-Silicium verschiedener kompensierter und nicht kompensierter Kristalle (orange/lila), wobei für die unkompensierten Kristalle (halboffene Symbole) $N_{\text{netto}} = [B]$ gilt. Die Linie ist eine Anpassung an die gegen N_{netto} aufgetragenen Daten des kompensierten Kristalls P1 zur Verdeutlichung der Abhängigkeit der Defektkonzentration N_t^* von N_{netto} .

Der Vergleich der gegen N_{netto} aufgetragenen Defektkonzentrationen des kompensierten Siliciums (gefüllte Symbole) mit denen des unkompensierten Siliciums (halbgefüllte Symbole) zeigt eine sehr gute Übereinstimmung in der linearen Abhängigkeit der Defektkonzentration von N_{netto} . Die Anpassung an die gegen N_{netto} aufgetragenen Daten des kompensierten Kristalls P1 hat eine Steigung von $1,4 \mu\text{s}^{-1} \text{cm}^9$, was näherungsweise einer linearen Abhängigkeit entspricht. Im Gegensatz dazu bilden die gegen die Borkonzentration aufgetragenen Defektkonzentrationen (offene Symbole) mehrere Punktwolken, aus denen keine systematische Abhängigkeit identifiziert werden kann. Außerdem zeigt der Vergleich mit den Werten des unkompensierten Siliciums, dass die meisten gegen $[B]$ aufgetragenen Defektkonzentrationen des kompensierten Siliciums deutlich unterhalb einer Linie durch die Punkte des unkompensierten Siliciums liegen und somit nicht die gleiche Abhängigkeit aufweisen. Anhand der Daten aus Abbildung 6-1 wurde erneut bestätigt, dass in bor- und phosphordotiertem Silicium die Defektkonzentration des Bor-Sauerstoff-Komplexes linear von der Nettodotierstoffkonzentration abhängt.

6.1.2 Abhängigkeit des BO-Komplexes von den Dotierstoffkonzentrationen in Silicium mit verschiedenen Dotierstoffen

Die Zudotierung von bor- und phosphordotierten Kristallen mit Gallium zur Vermeidung des Umschlagspunktes bzw. zur Positionierung des Umschlagspunktes ganz am Ende des Kristalles¹⁴, hat Auswirkungen auf die Abhängigkeit der Defektkonzentration N_t^* des BO-Komplexes. Forster et al. [69] haben gezeigt, dass in Silicium, das zusätzlich mit Gallium dotiert ist, sich eher eine Abhängigkeit der Defektkonzentration von der Borkonzentration als von der Nettodotierstoffkonzentration ergibt. Allerdings lagen in deren Veröffentlichung die gemessenen Daten unterhalb der als Referenz fungierenden Simulation basierend auf den Daten von Schmidt und Bothe [62]. Aufgrund der relativ großen Fehlerbalken lässt sich aus dem Datensatz jedoch die Abhängigkeit von der Borkonzentration ablesen. Der Vergleich der N_t^* -Daten von M. Forster mit den N_t^* -Daten dieser Arbeit aus Abbildung 6-1 ist in Abbildung 6-2 dargestellt, wobei die Daten aus Abbildung 6-1 in grau eingezeichnet und die von M. Forster zur Verfügung gestellten Daten je nach verwendeten Dotierstoffen mit unterschiedlich gefärbten Sternen dargestellt sind. Die mit geschlossenen Symbolen dargestellten Datenpunkte sind wie in Abbildung 6-1 gegen die Nettodotierstoffkonzentration und die mit offenen Symbolen dargestellten Datenpunkte gegen die Borkonzentration aufgetragen. Die von M. Forster angegebenen Nettodotierstoffkonzentrationen wurden mittels Hall-Messungen bestimmt, während die Konzentrationen der einzelnen Dotierstoffe in den jeweiligen Proben über Scheil-Simulationen basierend auf den zum EG-Feedstock beigemischten Dotierstoffkonzentrationen bestimmt wurden. Der Fehler auf die Defektkonzentrationen der Proben von Forster et al. wurde aus den in Referenz [69] dargestellten Fehlerbalken auf 50 % des Messwertes abgeschätzt.

¹⁴ Durch den kleinen Segregationskoeffizienten von Gallium (s. Tabelle 2-1), baut sich dieser Akzeptor erst verstärkt im hinteren Kristallbereich ein genau wie das als Donator fungierende Phosphor, wodurch einem Umschlag des Kristalles entgegengewirkt wird.

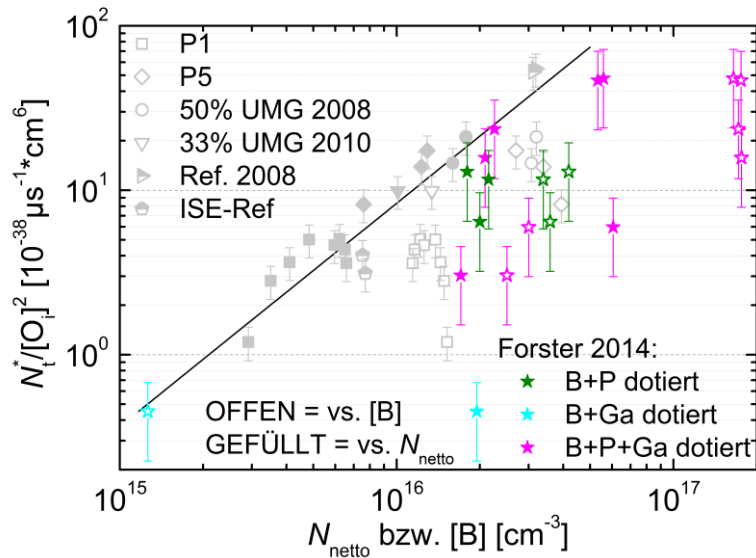


Abbildung 6-2: Auf Sauerstoff normierte Defektkonzentration N_t^* des BO-Komplexes aufgetragen in Abhängigkeit von der Nettodotierstoffkonzentration N_{netto} (gefüllte Symbole) bzw. der Borkonzentration $[B]$ (offene Symbole) für Cz-Silizium verschiedener kompensierter und nicht kompensierter Kristalle. Grau dargestellt sind die Datenpunkte dieser Arbeit aus Abbildung 6-1. Mit farbigen Sternen sind zusätzlich die Daten von M. Forster der Kristalle mit B+Ga-Dotierung (türkis), B+P-Dotierung (grün) und B+P+Ga-Dotierung (magenta) eingetragen. Die Linie ist eine Anpassung an die gegen N_{netto} aufgetragenen Daten des kompensierten Kristalls P1 zur Verdeutlichung der Abhängigkeit der Defektkonzentration N_t^* von N_{netto} .

Der Vergleich der Forster-Daten mit der Auftragung der eigenen Messwerte über die Nettodotierstoffkonzentration zeigt, dass die mit Bor und Gallium dotierte Probe im Vergleich zu den anderen Proben eine viel niedrigere Defektkonzentration aufweist. Auch die mit Bor, Phosphor und Gallium dotierten Proben bei $N_{\text{netto}} = 1,7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ bzw. $N_{\text{netto}} = 6,1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ haben im Vergleich niedrigere Defektkonzentrationen. Die Defektkonzentration von zwei der drei mit Bor und Phosphor dotierten Proben von M. Forster weisen ebenfalls leicht niedrigere Defektkonzentrationen auf, um in den Verlauf der restlichen gegen die Nettodotierung aufgetragenen Daten zu passen. Dies ist verwunderlich, da nur Bor und Phosphor als Dotierstoffe enthalten sind, aber eine leichte Unsicherheit in der Bestimmung der Dotierstoffkonzentrationen kann zu derartigen Abweichungen führen. Die für die Bestimmung der Nettodotierstoffkonzentration verwendeten Hall-Messungen sind, wie in Abschnitt 4.3 gezeigt wurde, eigentlich gut für die Bestimmung dieses Wertes geeignet. Eine leichte Unsicherheit besteht nur durch den verwendeten Hallfaktor. Im Gegensatz dazu ist die Bestimmung der Dotierstoffkonzentrationen mittels Scheil-Simulation stark von der Genauigkeit der Bestimmung der Ausgangskonzentration der Dotierstoffe in der Schmelze abhängig (s. Abschnitt 4.2).

Trägt man die Daten von M. Forster über die Borkonzentration auf (offene Symbole), so liegt zwar die mit Bor und Gallium dotierte Probe nun auf der Anpassung zur Verdeutlichung der linearen Abhängigkeit von der Nettodotierung, die Daten der anderen Proben weichen aber

stark von dieser ab. Da diese Anpassung sowohl die lineare Abhängigkeit des kompensierten als auch die lineare Abhängigkeit des unkompensierten Siliciums gut widerspiegelt, zeigt dieser Vergleich, dass die Proben aus der Untersuchung von Forster et al. auch keine lineare Abhängigkeit von der Borkonzentration aufweisen, sondern von der zusätzlichen Gallium-Dotierung beeinflusst werden. Anhand der beiden Proben, die mit Bor, Phosphor und Gallium dotiert sind und deren Datenpunkte bei einer Auftragung gegen N_{netto} deutlich unterhalb der eingezeichneten Linie liegen, wird der Einfluss der Gallium-Dotierung deutlich. Für beide Proben ist die Galliumkonzentration um ca. eine Größenordnung größer als die Borkonzentration, wobei für die Probe mit $N_{\text{netto}} \cong 6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ das Verhältnis $[B]/[Ga]$ kleiner ist. Für diese Probe ist die beobachtete Abweichung der Defektkonzentration von der eingezeichneten Linie am größten. Da eine Reduktion der Defektkonzentration durch den Einfluss von Gallium beobachtet wird, müssen die vorhandenen Galliumatome in irgendeiner Weise die Bildung des für die Degradation zuständigen Komplexes beeinflussen.

Für eine einheitliche Beschreibung der Abhängigkeiten des Bor-Sauerstoff-Komplexes in all diesen Materialien muss eine Abhängigkeit für die auf Sauerstoff normierte Defektkonzentration $N_{t,\text{norm}}^*$ gefunden werden, die die folgenden Punkte vereint:

- (i) Für bordotiertes Silicium ist N_t^* proportional zu $[B]$
- (ii) Für bor- und phosphordotiertes Silicium ist N_t^* proportional zu N_{netto}
- (iii) Für bor- und galliumdotiertes Silicium ist N_t^* proportional zu $[B]$
- (iv) Für bor-, phosphor- und galliumdotiertes Silicium ist N_t^* weder proportional zu $[B]$ noch zu N_{netto} , sondern zu einem Ausdruck, der das Verhältnis von $[B]$ und $[Ga]$ enthält.

Parallel zu den hier vorgestellten Untersuchungen hat V. Voronkov basierend auf der Veröffentlichung von Forster et al. [69] ein neues Theoriemodell [70] zum BO-Komplex entwickelt, welches ebenfalls die zusätzliche Dotierung mit Gallium und deren Einfluss auf die Defektkonzentration berücksichtigt. In diesem angepassten Theoriemodell wurde eine quadratische Abhängigkeit der normierten Defektkonzentration von Sauerstoff und eine lineare Abhängigkeit von einem Verhältnis aus $[B]$, $[Ga]$ und N_{netto} (s. Gleichung (2-25)) angenommen. Wie aus den Messdaten in Abbildung 6-2 abgeleitet reduziert sich dieser Ausdruck für nur bordotiertes Silicium und bor- und galliumdotiertes Silicium auf die Abhängigkeit von der Borkonzentration und für bor- und phosphordotiertes Silicium auf die Abhängigkeit von der Nettodotierstoffkonzentration. Zur Überprüfung dieses Ansatzes wurde die auf Sauerstoff normierte Defektkonzentration in Abbildung 6-3 über diesem Verhältnis der Dotierstoffe aufgetragen.

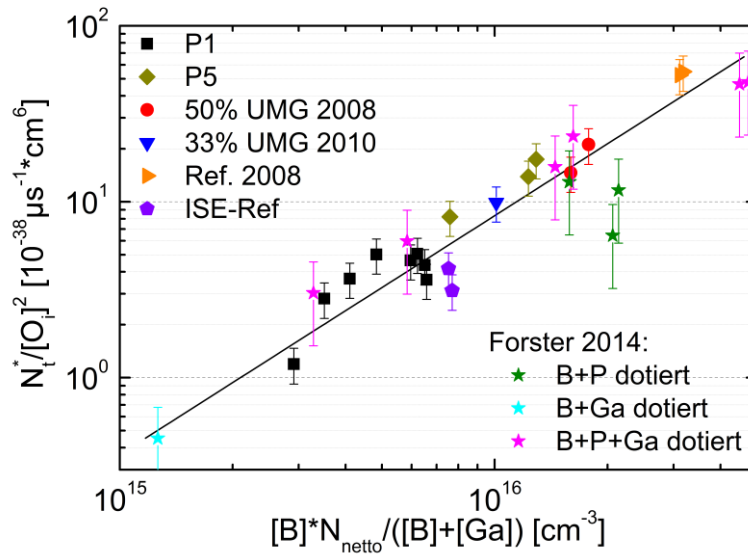


Abbildung 6-3: Auf Sauerstoff normierte Defektkonzentration N_t^* des BO-Komplexes aller untersuchten Materialien in Abhängigkeit von $[B]N_{netto}/([B] + [Ga])$. Die Linie ist eine Anpassung an die gegen N_{netto} aufgetragenen Daten des kompensierten Kristalls P1 zur Verdeutlichung der Abhängigkeit der Defektkonzentration N_t^* von N_{netto} .

Es zeigt sich, dass diese prognostizierte Abhängigkeit in guter Übereinstimmung mit allen untersuchten Daten ist. Lediglich zwei der drei mit Bor und Phosphor dotierten Proben aus dem Datensatz von M. Forster stimmen nicht vollständig mit dem Verlauf überein. Wahrscheinlich sind diese nicht vollständig degradiert worden oder es hat Ungenauigkeiten in der Bestimmung der Nettodotierstoffkonzentrationen gegeben. Für Silicium mit einer beliebigen Kombination der Dotierstoffe Bor, Phosphor und Gallium ist damit eine konsistente Abhängigkeit der Defektkonzentration des Bor-Sauerstoff-Komplexes von den Dotierstoffen und der Sauerstoffkonzentration gefunden. Basierend auf diesem großen Datensatz, der sowohl unkompensiertes als auch kompensiertes Silicium mit drei verschiedenen Kombinationen der Dotierstoffe Bor, Phosphor und Gallium enthält, konnte die von Voronkov vorgeschlagene Abhängigkeit der Defektkonzentration von den Dotierstoffen bestätigt werden.

6.1.3 Regeneration von UMG-Solarzellen

Da der Regenerationsprozess Wirkungsgradsteigerungen durch die dauerhafte Deaktivierung des Bor-Sauerstoff-Komplexes ermöglicht, wurde anhand der Kristalle P1 und P2 erstmals das Regenerationsverhalten von Solarzellen aus kompensiertem p-Typ Silicium untersucht, um das technologische Potential des Regenerationsprozesses in kompensiertem p-Typ Cz-Silicium bewerten zu können. Für die Untersuchung des Regenerationsverhaltens wurden PERC-TOPAS Solarzellen mit selektivem Emitter der Kristalle P1 und P2 aus dem in Abschnitt 8.1 beschriebenen Experiment verwendet. Vier Solarzellen von verschiedenen Positionen des Kristalls P1 und eine Solarzelle aus dem Kristall P2 wurden untersucht. Diese wurden zuerst bei 250 °C für 20 min im Dunkeln getempert, um den Bor-Sauerstoff-Komplex in

den getemperten instabilen Zustand zu überführen. Anschließend wurden die Solarzellen zur Bestimmung des zu erreichenden Zielwertes im Regenerationsprozess IV gemessen. Im Anschluss daran wurden die Zellen bei 140 °C mit einer Lichtintensität von 100 mW/cm² beleuchtet. Für zeitabhängige IV-Messungen wurden die Solarzellen immer kurz von der beleuchteten Heizplatte genommen. Nach Abschluss des Regenerationsprozesses wurden die Solarzellen für einen Test der Stabilität des regenerierten Zustandes noch für mehr als 72 h mit einer Lichtintensität von 20 mW/cm² beleuchtet. In den ersten paar Minuten dieses Regenerationsprozesses degradieren die Solarzellen – jedoch nicht vollständig, bevor dann der Prozess der Regeneration einsetzt. Aus den Messungen während der Regeneration $J_{SC}(t)$ und der Messung im getemperten Zustand $J_{SC,0}$ wird für jeden Messpunkt der Regeneration die Differenz der Kurzschlussstromdichten $\Delta J_{SC}(t) = J_{SC}(t) - J_{SC,0}$ gebildet. Der Verlauf von $\Delta J_{SC}(t)$ über die Zeit ist für alle fünf Solarzellen in Abbildung 6-4 dargestellt.

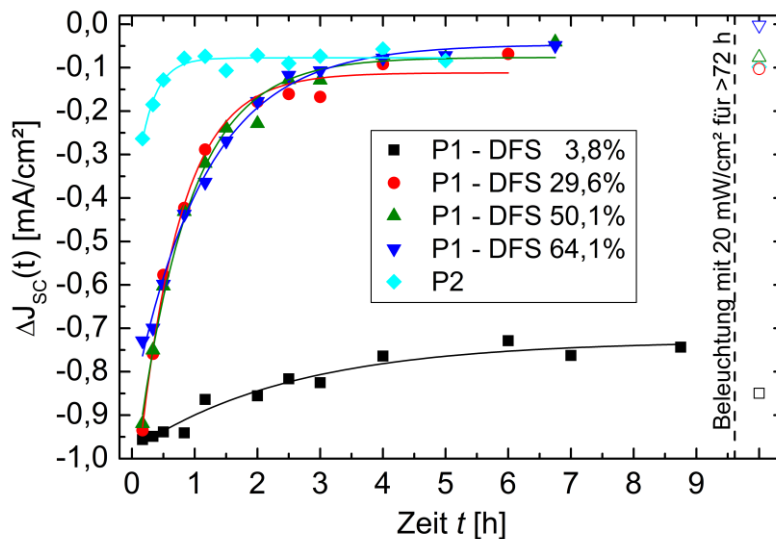


Abbildung 6-4: Änderung der Kurzschlussstromdichte in Abhängigkeit von der Regenerationszeit. Die Punkte stellen die gemessenen Differenzen zwischen der Kurzschlussstromdichte im getemperten Zustand des BO-Komplexes und den in Abhängigkeit der Zeit gemessenen Kurzschlussstromdichten während des Regenerationsprozesses dar. Die Datenreihen können durch eine exponentielle Annäherung mit der Gleichung $\Delta J_{SC}(t) \sim e^{-t \cdot R_{gen}}$ mit der Regenerationsrate R_{gen} angenähert werden. Zusätzlich ist noch mit offenen Symbolen der ΔJ_{SC} -Wert nach reiner Beleuchtung mit 20 mW/cm² für mehr als 72 h nach Abschluss des Regenerationsprozesses dargestellt.

Während die Solarzellen auf Material des kompensierten Kristalls P1 aus 29,6 % bis 64,1 % Abstand vom Seed einen annähernd gleichen Verlauf der Regeneration zeigen, regeneriert die Solarzelle des gleichen Materials mit einem Abstand von 3,8 % vom Seed wesentlich langsamer. Die Solarzelle aus dem unkompensierten Kristall P2 regeneriert dagegen am schnellsten. Während diese Solarzelle nur gut 1 h für die Regeneration braucht, dauert die Regeneration bei den Solarzellen aus dem kompensierten Feedstock mindestens 4 h. Damit ist der Regenerationsprozess, wie er für die Untersuchung durchgeführt wurde, in diesem

untersuchten kompensierten Silicium wirtschaftlich weniger rentabel im Vergleich zu dem untersuchten nicht kompensierten Silicium.

Die Geschwindigkeit des Regenerationsprozesses lässt sich durch die Regenerationsrate R_{gen} beschreiben, die sich durch Anpassen eines exponentiellen Zusammenhanges mit den Konstanten A und y_0 an die Messdaten von $\Delta J_{\text{SC}}(t)$ ergibt.

$$\Delta J_{\text{SC}}(t) = A \cdot e^{t \cdot R_{\text{gen}}} + y_0 \quad (6.2)$$

In der Literatur wurde gezeigt, dass die Regenerationsrate sowohl mit zunehmender Sauerstoff- als auch mit zunehmender Borkonzentration sinkt [71]. Die Borkonzentration ist im kompensierten Silicium bei gleicher Nettodotierstoffkonzentration auf jeden Fall höher. Der Einfluss der Bor- und Sauerstoffkonzentration auf die resultierenden Regenerationsraten wird im Folgenden untersucht. Über einen Cz-Siliciumkristall hinweg wird die Sauerstoffkonzentration segregationsbedingt vom Seed zum Tail kleiner, während die Borkonzentration vom Seed zum Tail größer wird. Aus diesem Grund gibt es keinen einheitlichen Trend in der Regenerationsrate über einen Cz-Siliciumkristall. Dieser Effekt wird in Abbildung 6-5 deutlich, in der die aus Abbildung 6-4 mit Hilfe von Gleichung (6.2) bestimmten Regenerationsrate R_{gen} und die Bor- und Sauerstoffkonzentration für jede Zelle in Abhängigkeit ihrer Position im Kristall aufgetragen sind.

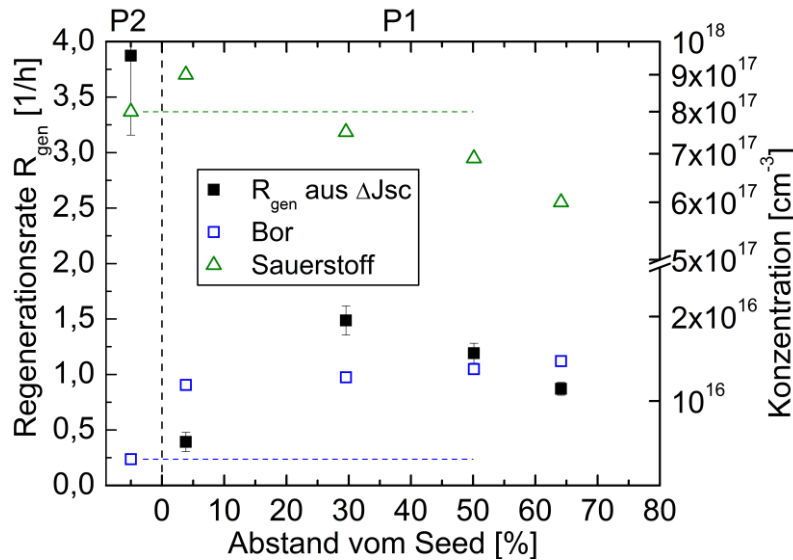


Abbildung 6-5: Die Regenerationsrate R_{gen} und die Bor- und Sauerstoffkonzentration in Abhängigkeit der Position der Zelle im Kristall P1. Ganz links sind die entsprechenden Daten der Zelle aus dem Referenzkristall P2 dargestellt.

Während die Borkonzentration, wie erwartet, kontinuierlich mit zunehmender Kristallposition im Kristall P1 ansteigt und die Sauerstoffkonzentration stetig abfällt, hat die Regenerationsrate ein Maximum bei ca. 30 % Abstand vom Seed. Da die Regenerationsrate mit abnehmender Sauerstoffkonzentration ansteigt, aber mit zunehmender Borkonzentration absinkt

[71], wird die Regenerationsrate über den Kristall von beiden Parametern gegenläufig beeinflusst. Obwohl die Sauerstoffkonzentration stärker abfällt als die Borkonzentration ansteigt, wird die Regenerationsrate zum Tail des Kristalles hin kleiner. Daraus lässt sich schließen, dass die Regenerationsrate stärker von der Borkonzentration als von der Sauerstoffkonzentration beeinflusst wird. Derselbe Effekt zeigt sich auch bei der Solarzelle des Kristalls P2. Während die Sauerstoffkonzentration um $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ größer ist als die der Solarzelle bei 30 % Abstand vom Seed, ist die Borkonzentration um $6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ kleiner. Insgesamt wurde für die Solarzelle des Kristalls P2 eine um ca. $2,4 \text{ h}^{-1}$ größere Regenerationsrate bestimmt als für die Solarzelle mit 30 % Abstand vom Seed des Kristalls P1. Dieses Ergebnis bestätigt, dass die Borkonzentration einen größeren Einfluss auf die Regenerationsrate hat als die Sauerstoffkonzentration, wie auch in Referenz [71] anhand von Lebensdauerproben gezeigt wurde.

Anhand der IV-Messung nach der abschließenden Beleuchtung der regenerierten Solarzellen (offene Symbole in Abbildung 6-4) wird deutlich, dass für die vollständig regenerierten Solarzellen kein erneuter Verlust in der Kurzschlussstromdichte beobachtet wurde. Allerdings für die Solarzelle mit einem Abstand von 3,8 % vom Seed ist ein Verlust von $0,1 \text{ mA/cm}^2$ der Kurzschlussstromdichte zu beobachten. Wahrscheinlich wurde ein Teil des BO-Komplexes während des Regenerationsprozesses nicht regeneriert, sondern getempert. Dieser Anteil an getemperten BO-Komplexen ist unter Beleuchtung dann wieder degradiert.

6.1.4 Zusammenfassung

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, für die Defektkonzentration des Bor-Sauerstoff-Komplexes in p-Typ Silicium eine Abhängigkeit zu finden, die unabhängig davon welche Kombinationen von Bor, Phosphor und Gallium als Dotierstoffe verwendet werden gültig ist. Diese Abhängigkeit entspricht der in Referenz [70] vorgeschlagenen. Durch die Bestätigung der vorhergesagten Abhängigkeit wird die Theorie aus Referenz [70] durch die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit untermauert. Somit ist es wahrscheinlich, dass es sich bei der langsamen Komponente des Bor-Sauerstoff-Komplexes in p-Typ Silicium um den $\text{B}_2\text{B}_5\text{O}$ -Komplex handelt. Ungeklärt bleibt ob eine erneute Anpassung des Theoriemodells nötig wird, wenn weitere Elemente als Dotierstoff verwendet werden, da nur Proben mit diesen drei Dotierstoffen zur Verfügung standen.

Außerdem wurde gezeigt, dass die Regeneration in Solarzellen aus kompensiertem UMG-Feedstock aufgrund der höheren Borkonzentration langsamer abläuft als in Solarzellen aus unkompensiertem Siemensfeedstock, deren Nettodotierstoffkonzentration vergleichbar ist. Damit ist der Regenerationsprozess, wie er innerhalb dieser Arbeit durchgeführt wurde, in kompensiertem Silicium wirtschaftlich weniger rentabel im Vergleich zu nicht kompensier-

tem Silicium, da der Wirkungsgrad der Solarzellen aus beiden Feedstockarten im regenerierten und getemperten Zustand vergleichbar ist.

Für die Regenerationsrate wurde gezeigt, dass diese über einen kompletten Cz-Kristall gesehen ein Maximum innerhalb des Kristalles aufweist und zu beiden Kristallenden hin abfällt. Obwohl die Sauerstoffkonzentration über den Kristall stärker abfällt als die Borkonzentration ansteigt, wird die Regenerationsrate mit zunehmender Kristallposition kleiner. Dies bedeutet, dass die Regenerationsrate stärker von der Borkonzentration als von der Sauerstoffkonzentration beeinflusst wird.

6.2 Bor-Sauerstoff-Komplex in kompensiertem n-Typ Cz-Silicium

Untersuchungen zur Degradation der Lebensdauer durch Beleuchtung in kompensiertem n-Typ Cz-Silicium, das mit Bor und Phosphor dotiert ist, haben folgendes gezeigt:

- (i) Die Kurve der zeitabhängigen Degradation folgt keinem monoexponentiellen Verlauf wie bei p-Typ Cz-Silicium. Die für die Umwandlung des Komplexes benötigten Löcher sind in n-Typ Silicium Minoritätsladungsträger. Ihre Konzentration ist von der Lichtintensität und der Minoritätsladungsträgerlebensdauer in der Probe abhängig [67, 68].
- (ii) Der Sättigungswert der gebildeten Defektkonzentration N_t^* wird für ein und dieselbe Probe verändert, wenn Lichtintensität und Temperatur gleichzeitig für den Degradationsprozess geändert werden [67].
- (iii) Die Geschwindigkeit der Degradation verändert sich, wenn Lichtintensität und Temperatur gleichzeitig für den Degradationsprozess geändert werden [67].

In diesem Abschnitt¹⁵ soll nun zunächst gezeigt werden, dass die Ursache des beobachteten Abfalls in der Lebensdauer wirklich der BO-Komplex ist. Anschließend wird der Einfluss der Lichtintensität und der Temperatur getrennt voneinander untersucht, um die, basierend auf Ref. [67], getroffenen folgenden Vermutungen zu bestätigen: Die hängt von der Temperatur ab und der Sättigungswert der Defektkonzentration von der Lichtintensität. In Abschnitt 6.2.3 wird gezeigt, dass die gebildete Defektkonzentration vom Verhältnis der positiven und negativen Ladungsträgerkonzentrationen im Material abhängt. Abschließend wird die Eignung von bor- und phosphordotiertem Cz-Silicium für die aktuelle Solarzellenproduktion untersucht. Dies erfolgt in Abschnitt 6.2.4 zunächst über einen Vergleich der Diffusionslängen und im Anschluss in Abschnitt 6.2.5 am Beispiel einer Solarzelle, die aus einem Wafer des Kristalls N1 hergestellt wurde.

¹⁵ Alle Lebensdauermessungen in diesem Abschnitt sind in Zusammenarbeit mit Johanna Schmidt entstanden.

6.2.1 Reversibilität des Degradationseffektes

Wie in Referenz [56] gezeigt, lässt sich die negative Wirkung des BO-Komplexes auf die Lebensdauer in p-Typ Silicium kurzfristig aufheben, indem der BO-Komplex in seinen instabilen getemperten Zustand überführt wird. Die Untersuchung aus Referenz [56] hat ebenfalls gezeigt, dass mehrere Degradationszyklen ohne eine Veränderung in der Defektkonzentration durchgeführt werden können. Wenn die beobachtete Degradation der Lebensdauer in kompensiertem n-Typ Cz-Silicium auch durch den BO-Komplex verursacht wird, dann sollte sich hier ebenfalls eine Reversibilität des Degradationseffektes zeigen. Für diese Untersuchung wurden Lebensdauerproben des Kristalls N1 mit der folgenden Prozessfolge behandelt:

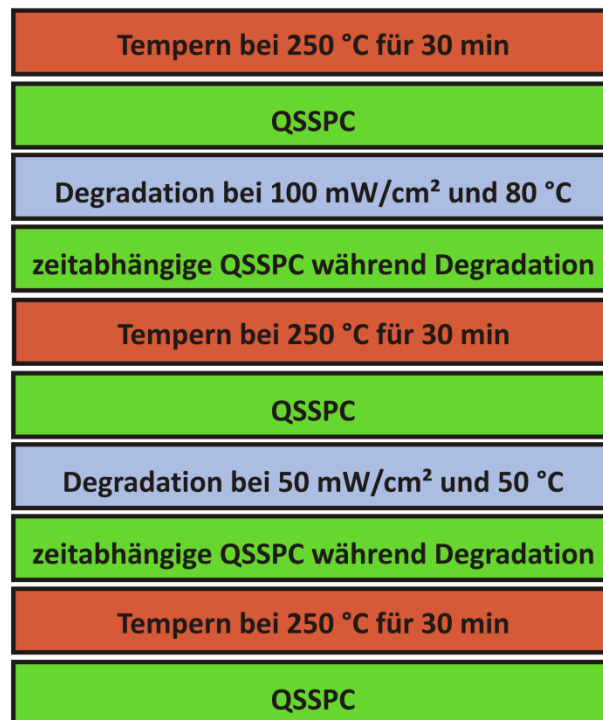


Abbildung 6-6: Prozessfolge zur Untersuchung der Reversibilität der Lebensdauerdegradation aufgrund des BO-Komplexes in kompensiertem n-Typ Cz-Silicium.

Bei der zweiten Degradation mit 50 mW/cm² bei 50 °C wurde zusätzlich noch eine Probe aus unkompensiertem, phosphordotiertem Cz-Silicium und eine Probe aus p-Typ FZ-Silicium mit beleuchtet und gemessen. Die Ergebnisse der QSSPC-Messungen für eine repräsentative Probe des Kristalls N1 und die beiden Referenzproben sind in Abhängigkeit der Beleuchtungszeit in Abbildung 6-7 dargestellt, wobei die Messungen nach Tempern mit offenen Symbolen und die während der Degradation mit geschlossenen Symbolen dargestellt sind.

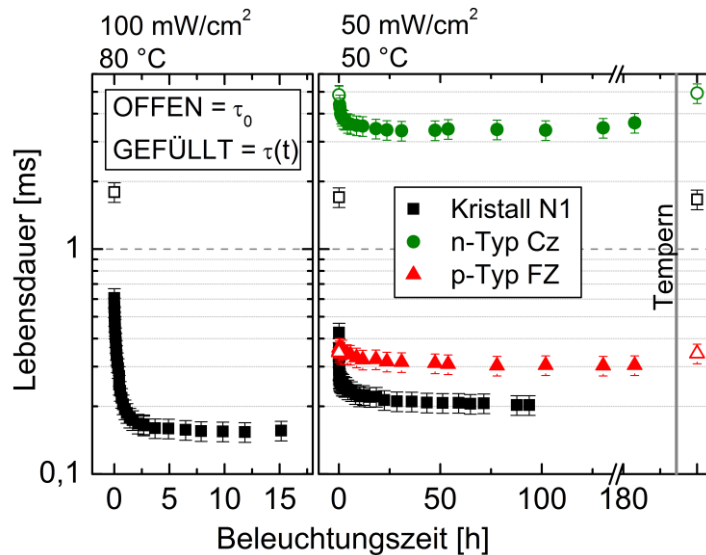


Abbildung 6-7: Zeitabhängige Degradation der Lebensdauer der Minoritätsladungsträger aufgrund des BO-Komplexes und ihre Reversibilität. Gezeigt sind die Ergebnisse einer Lebensdauerprobe des Kristalls N1 verglichen mit den Lebensdauern einer unkompensierten n-Typ Cz-Silicium Probe und einer p-typ FZ-Silicium Probe. Die Lebensdauern wurden mittels QSSPC gemessen und bei einer Injektionsdichte von $\Delta n = 0,1 N_{\text{netto}}$ ausgelesen.

Der Vergleich der getemperten Lebensdauern zeigt, dass diese für alle Proben innerhalb des Messfehlers von 10 % unabhängig vom Zeitpunkt ihrer Messung gleich sind. Dies bestätigt, dass während der Degradation kein Defekt gebildet wird, der nicht reversibel ist. Obwohl weder die phosphordotierte Cz-Silicium Probe noch die p-Typ FZ-Silicium Probe einen Abfall in der Lebensdauer durch die Beleuchtung zeigen sollten, wurde dieser beobachtet. Bei der Probe aus FZ-Silicium liegt dieser Abfall noch im Rahmen der Messunsicherheit. Für die Referenzprobe aus n-Typ Cz-Silicium ist der Abfall jedoch stärker als die Messunsicherheit. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Qualität der Oberflächenpassivierung der Proben von den Degradations- und Temperbedingungen beeinflusst wird. Jedoch ist der vermutlich passivierungsbedingte Abfall in der Lebensdauer deutlich geringer als der aufgrund des BO-Komplexes, so dass dieser Einfluss zunächst vernachlässigt wird. Die Lebensdauerprobe aus dem Kristall N1 zeigt einen deutlich stärkeren Abfall in der Lebensdauer bis die Sättigung eintritt. Wie aufgrund der Ergebnisse aus Referenz [67] erwartet, ist die Lebensdauer nach der Aktivierung des BO-Komplexes für die Degradation bei 100 mW/cm² bei 80 °C niedriger als bei der zweiten Degradation mit 50 mW/cm² und 50 °C. Die Ursache für diese Beobachtung wird im nächsten Abschnitt detailliert untersucht. Durch die beobachtete Reversibilität des Degradationseffektes der Probe des Kristalls N1, die vergleichbar ist zur beobachteten Reversibilität einer p-Typ Cz-Silicium Probe in Ref. [56], konnte gezeigt werden, dass die Lebensdauerreduktion tatsächlich eine Folge der Aktivierung des Bor-Sauerstoff-Komplexes ist.

6.2.2 Einfluss der Lichtintensität und der Temperatur auf das Degradationsverhalten

Mittels eigener Messreihen konnte zunächst das Ergebnis aus Referenz [67] bestätigt werden: Durch parallele Erhöhung der Beleuchtungsintensität und der Probertemperatur läuft die Degradation in kompensiertem n-Typ Cz-Silicium schneller ab und es wird ein höherer Sättigungswert für die normierte Cz-Defektkonzentration erreicht. Für eine Lebensdauerprobe des Kristalls N1 ist diese Beobachtung in Abbildung 6-8 exemplarisch dargestellt, wobei pro Degradationsbedingung ein anderes Teilstück des Wafers verwendet wurde.

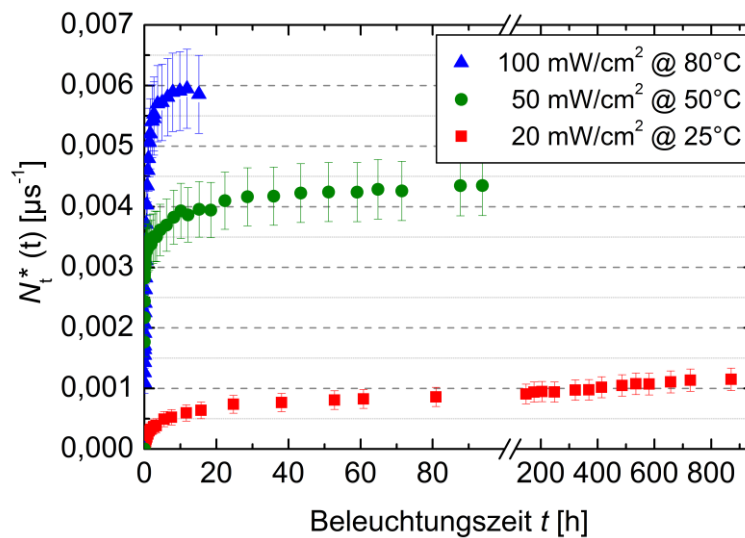


Abbildung 6-8: Zeitabhängige Defektkonzentration $N_t^*(t)$ aufgrund der Bildung des BO-Komplexes einer Lebensdauerprobe des Kristalls N1 unter drei verschiedenen Degradationsbedingungen. Die Lebensdauern wurden mittels QSSPC gemessen und bei einer Injektionsdichte von $\Delta n = 0,1 N_{\text{netto}}$ ausgelesen.

Der Vergleich der drei Kurven der normierten Defektkonzentration zeigt, dass bei der Kombination der höchsten Beleuchtungsintensität mit der höchsten Temperatur die Degradation schon nach einem Tag beendet ist, während für die niedrigste Beleuchtungsintensität bei der niedrigsten Temperatur die Degradation auch nach mehr als fünf Wochen nicht abgeschlossen ist. Der Sättigungswert der Defektkonzentration ist, wie erwartet, am höchsten für die Degradation bei der höchsten Beleuchtungsintensität und höchsten Temperatur und nimmt mit abnehmender Beleuchtungsintensität und abnehmender Temperatur ebenfalls ab.

In Abschnitt 2.6.1 wurde die Umwandlung der schnellen Komponente des Bor-Sauerstoff-Komplexes vom inaktiven zum aktiven Komplex beschrieben und gezeigt, dass dafür sowohl Energiebarrieren überwunden werden müssen als auch positive und negative Ladungsträger benötigt werden. Durch eine höhere Probertemperatur sollte die Überwindung der Energiebarrieren vereinfacht werden, wodurch der Umwandlungsprozess schneller ablaufen sollte, während durch eine höhere Lichtintensität der Beleuchtung mehr Ladungsträger für die

Umwandlung zur Verfügung stehen, so dass mehr latente Komplexe in aktive Komplexe umgewandelt werden können. Zur Untersuchung dieser hier aufgestellten Thesen, dass die Geschwindigkeitsunterschiede eine Folge der unterschiedlichen Temperaturen sind und die Änderung des Sättigungswertes der Defektkonzentration auf die Änderung der Lichtintensität zurückzuführen ist, wurden Lebensdauerproben von verschiedenen Positionen des Kristalls N1 mittels Laser in vier vergleichbare Probenstücke zerteilt. Diese Probenstücke wurden verwendet, um die Degradation unter verschiedenen Bedingungen zu untersuchen, wobei entweder die Lichtintensität bei gleicher Temperatur oder die Temperatur bei gleichbleibender Lichtintensität geändert wurde. Aufgrund von unvermeidbarer Wärmeentwicklung verändert sich die Probentemperatur mit der Lichtintensität, so dass für die Einstellung unterschiedlicher Temperaturen bei gleichbleibender Lichtintensität zusätzlich gekühlt bzw. geheizt werden musste. Die verschiedenen verwendeten Degradationsbedingungen und die verwendete Lösung zur Probentemperierung sind in Tabelle 6-1 aufgelistet.

Tabelle 6-1: Liste der für die Degradation verwendeten Kombinationen von Lichtintensität und Probentemperatur. Zusätzlich aufgeführt sind die verwendeten Lösungen zur Einstellung von Temperaturen unabhängig von der Beleuchtungsintensität.

Lichtintensität [mW/cm ²]	Probentemperatur [°C]	Equipment zur Temperaturregelung
100	80	--
50	50	--
50	25	wassergekühlte Auflagefläche
50	80	Heizplatte

Zunächst soll der Einfluss der Temperatur auf die Degradation in kompensiertem n-Typ Cz-Silicium untersucht werden. Zur Bestätigung der These, dass die Temperatur nur die Geschwindigkeit der Degradation beeinflusst, sollte sich für alle drei Degradationen mit einer Lichtintensität von 50 mW/cm² der gleiche Sättigungswert der Defektkonzentration einstellen. Dazu wurden aus den während der Degradation gemessenen Lebensdauern $\tau(t)$ und der Lebensdauer im getemperten Zustand τ_0 über Gleichung (2-24) die normierte Defektkonzentration $N_t^*(t)$ zum jeweiligen Zeitpunkt t bestimmt. Der Verlauf von $N_t^*(t)$ über die Zeit t ist exemplarisch für zwei der Lebensdauerproben für die betrachteten Degradationsbedingungen in Abbildung 6-9 dargestellt.

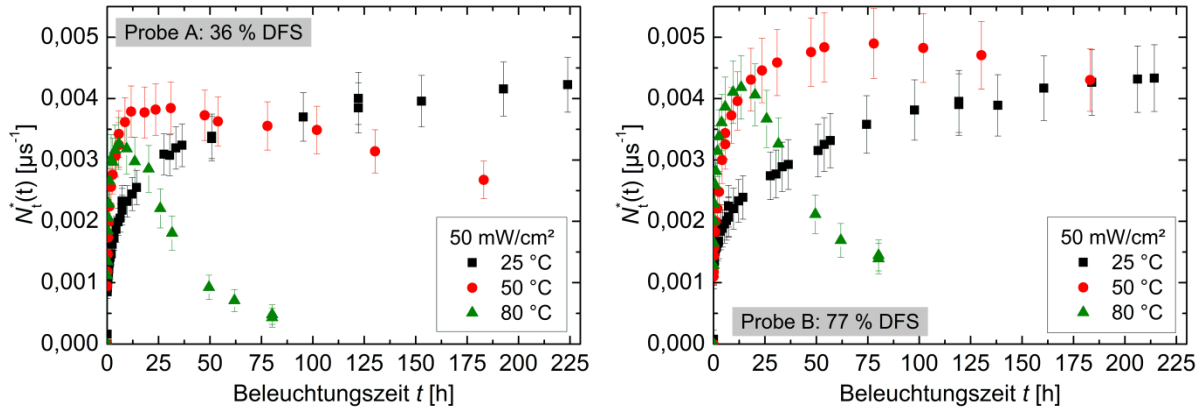


Abbildung 6-9: Zeitabhängige Defektkonzentration aufgrund des BO-Komplexes zweier Lebensdauerproben des Kristalls N1 bei fester Beleuchtung, aber drei verschiedenen Temperaturen. Die Lebensdauern wurden mittels QSSPC gemessen und bei einer Injektionsdichte von $\Delta n = 0,1 N_{\text{netto}}$ ausgelesen.

Die Betrachtung der Verläufe von $N_t^*(t)$ zeigt, dass für die Degradation bei einer Temperatur von 80 °C zunächst ein Maximum der Defektkonzentration erreicht wird, diese danach jedoch wieder abfällt. Dies bedeutet, dass die Lebensdauer nach dem Erreichen eines Minimums wieder ansteigt. Für p-Typ Silicium wurde dieses Verhalten der Lebensdauer bei der Umwandlung in den regenerierten Zustand beobachtet, wozu allerdings im Allgemeinen höhere Temperaturen als 80 °C benötigt werden. Daher wird vermutet, dass bei diesen Temperaturen ein regenerationsartiges Verhalten einsetzt, jedoch ist die genaue Ursache für den Lebensdaueranstieg unbekannt. Aus diesem Grund wird für diesen beobachteten Effekt nicht der Begriff der Regeneration verwendet, sondern es als regenerationsartiges Verhalten bezeichnet. Für Datensätze mit diesem Verhalten wird als Sättigungswert der Defektkonzentration $N_{t,sat}^*(t)$ der Maximalwert der Defektkonzentration angenommen. Auch für die Degradation bei 50 °C wurde ein derartiges Verhalten beobachtet, das jedoch deutlich langsamer und nach einer viel längeren Beleuchtungszeit auftritt. Auch hier wird der $N_{t,sat}^*(t)$ mit dem Maximalwert identifiziert, wie bei der Degradation bei 80 °C.

Für die Lebensdauerprobe B des rechten Graphen aus Abbildung 6-9 stimmt der Sättigungswert aller drei Degradationskurven gut überein, während für die Probe A im linken Graphen bei einer Probentemperatur von 25 °C ein leicht höherer Wert für $N_{t,sat}^*(t)$ festgestellt wird als bei den anderen beiden Temperaturen. Allerdings setzt bei der Probe A viel früher das regenerationsartige Verhalten ein als bei der Probe B, so dass für 50 °C und 80 °C der eigentlich mögliche Sättigungswert vermutlich nicht erreicht wurde. Aufgrund der unterschiedlichen Position der beiden Proben im Kristall unterscheiden sich die Bor- und Sauerstoffkonzentrationen der beiden Proben. Die Probe B hat eine niedrigere Sauerstoffkonzentration als die Probe A, aber gleichzeitig eine höhere Borkonzentration. Wie in Abschnitt 6.1.3 festgestellt wurde, beeinflusst die Borkonzentration die Regenerationsrate stärker als die Sauer-

stoffkonzentration. Dies würde erklären, warum der Einfluss der Regeneration bei der Probe A mit der geringeren Borkonzentration früher und stärker einsetzt.

Der Vergleich der Degradationsgeschwindigkeiten der beiden Proben zeigt, dass die Degradation mit zunehmender Temperatur schneller abläuft. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit der Theorie aus Referenz [68], dass für die Umwandlung des latenten Komplexes in den rekombinationsaktiven Komplex Energiebarrieren überwunden werden müssen. Dies wird durch erhöhte Temperaturen beschleunigt. Der Vergleich der Degradation bei einer konstanten Lichtintensität aber unterschiedlichen Probentemperaturen bestätigt somit die Vermutung, dass eine Änderung der Temperatur nur zu einer Änderung der Degradationsgeschwindigkeit führt, aber nicht zu einer Änderung des Sättigungswertes der Defektkonzentration. Jedoch kann es bei erhöhten Temperaturen zu einem regenerationsartigen Verhalten kommen, wodurch die Defektkonzentration wieder abnimmt.

Für die Untersuchung des Einflusses der Lichtintensität auf den Sättigungswert der Defektkonzentration $N_{t,sat}^*(t)$ wurden die Proben bei einer konstanten Temperatur von 80 °C mit zwei unterschiedlichen Lichtintensitäten beleuchtet. Der erhaltene Verlauf der Defektkonzentration ist exemplarisch für eine Probe in Abbildung 6-10 dargestellt.

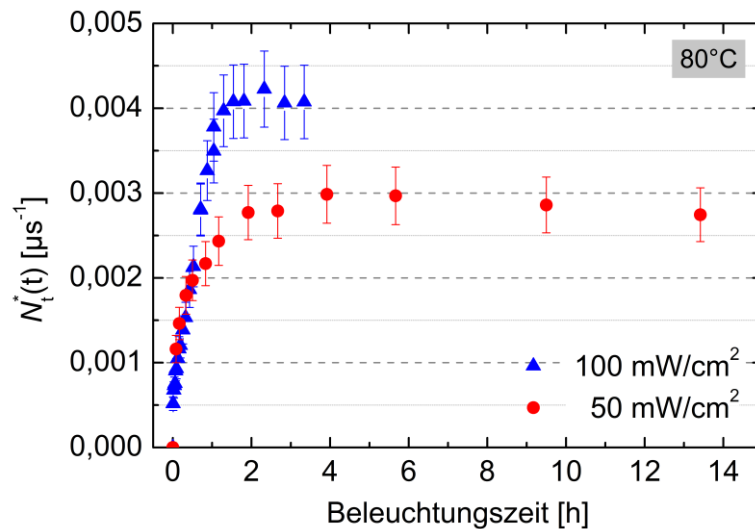


Abbildung 6-10: Zeitabhängige Defektkonzentration aufgrund des BO-Komplexes einer Lebensdauerprobe des Kristalls N1 bei fester Temperatur, aber zwei verschiedenen Lichtintensitäten. Die Lebensdauern wurden mittels QSSPC gemessen und bei einer Injektionsdichte von $\Delta n = 0,1 N_{netto}$ ausgelesen.

Es zeigt sich, dass, wie erwartet, die Geschwindigkeit der Degradation für beide Verläufe vergleichbar ist, sich jedoch unterschiedliche Sättigungswerte einstellen. Je höher die Lichtintensität ist, desto höher ist der Sättigungswert der Defektkonzentration $N_{t,sat}^*(t)$. Wie in Abbildung 2-4 gezeigt, ist für die Umwandlung des latenten in den rekombinationsaktiven Komplex eine Änderung des Energiezustandes nötig, wofür unter anderem zwei Löcher benötigt werden. Da diese in n-Typ Silicium aber Minoritäten sind, steht ihre Konzentration in

direktem Zusammenhang mit ihrer Lebensdauer. Diese nimmt bei gleichbleibender Beleuchtung durch die Bildung des BO-Komplexes mit der Zeit ab. Durch höhere Lichtintensität ist die Konzentration der Löcher bei gleicher Defektkonzentration höher, so dass auch weiterhin ausreichend Löcher für die Bildung des rekombinationsaktiven Zustandes des BO-Komplexes zur Verfügung stehen. Daher können mehr latente Komplexe umgewandelt werden.

6.2.3 Abhängigkeit der Defektkonzentration von der Ladungsträgerkonzentration¹⁶

Aus den zeitabhängigen Messreihen der vorangegangenen Abschnitte zur Degradation von kompensiertem n-Typ Cz-Silicium wurde jeweils der Sättigungswert der Defektkonzentration $N_{t,sat}^*(t)$ bestimmt, sofern er erreicht wurde. Durch den Vergleich von kompensiertem, bor- und phosphordotiertem p-Typ Cz-Silicium mit unkompensiertem p-Typ Cz-Silicium konnte anhand der Auftragung der Defektkonzentration über die Nettodotierstoff- bzw. die Borkonzentration gezeigt werden, dass für dieses kompensierte p-Typ Silicium die Defektkonzentration von der Nettodotierstoffkonzentration abhängt. Während jedoch in kompensiertem p-Typ Silicium der Trend von Bor- und Nettodotierstoffkonzentration über den Kristall gegenläufig ist, steigen in kompensiertem n-Typ Silicium beide Konzentrationen mit zunehmender Kristallposition an. Aus diesem Grund ergäbe sich für die Auftragungen gegen beide Konzentrationen ein vergleichbarer Zusammenhang mit nur unterschiedlich starker Ausprägung.

Im vorangegangenen Abschnitt konnte gezeigt werden, dass durch die Erhöhung der Überschussladungsträgergeneration durch stärkere Beleuchtung mehr rekombinationsaktive Bor-Sauerstoff-Komplexe entstehen, obwohl weder die Probe noch die restlichen äußeren Randbedingungen geändert werden. Demnach muss in kompensiertem n-Typ Cz-Silicium die erreichte Defektkonzentration von der Konzentration der erzeugten Überschussladungsträger abhängen. Durch die Bestimmung der Konzentration der Überschussladungsträger Δn zum Zeitpunkt der maximalen Defektkonzentration, die durch die Intensität der eingestellten Degradationsbeleuchtung im Wafer entsteht, lässt sich das Verhältnis der Ladungsträgerkonzentrationen zueinander berechnen, bei dem die Defektbildung stoppt. Die Auftragung des auf Sauerstoff normierten Sättigungswertes der Defektkonzentration $N_{t,sat}^*(t)$ über das Verhältnis der Löcher- (Δn) und Elektronenkonzentration ($N_{netto} + \Delta n$) in Abbildung 6-11 zeigt bei doppellogarithmischer Auftragung einen linearen Zusammenhang.

¹⁶ Die Ergebnisse dieses Abschnittes sind in Zusammenarbeit mit Tim Niewelt entstanden.

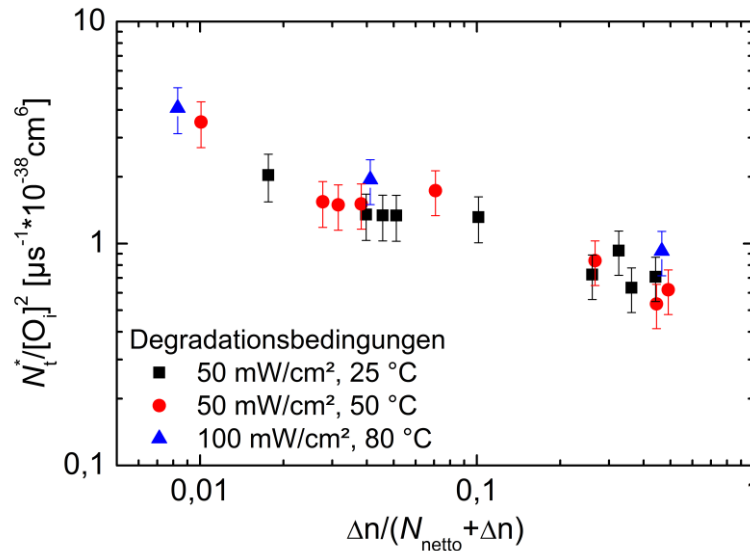


Abbildung 6-11: Auf Sauerstoff normierte Defektkonzentration $N_{t,sat}^*(t)$ aufgetragen über das Verhältnis der positiven (Δn) und negativen Ladungsträgerkonzentration ($N_{netto} + \Delta n$) für die Degradation von Wafern aus kompensiertem Cz-Silicium bei drei verschiedenen Degradationsbedingungen, wobei Δn anhand der Lebensdauermessung, die zu $N_{t,sat}^*(t)$ gehört, abgeschätzt wurde.

Da sich für dieselbe Probe unterschiedliche Sättigungswerte für verschiedene Beleuchtungsintensitäten einstellen, werden in kompensiertem n-Typ Cz-Silicium nicht alle zur Verfügung stehenden latenten BO-Komplexe sofort in ihre rekombinationsaktive Form umgewandelt. Durch intensivere Beleuchtung stehen mehr Überschussladungsträger zur Verfügung. Da für die Umwandlung des latenten in den rekombinationsaktiven Komplex sowohl Löcher als auch Elektronen benötigt werden (s. Abschnitt 2.6.1), kann bei stärkerer Beleuchtung der Probe mehr rekombinationsaktiver Komplex gebildet werden, wodurch der Sättigungswert der normierten Defektkonzentration größer wird. Die höhere Konzentration an rekombinationsaktiven Komplexen hat zur Folge, dass erzeugte Überschussladungsträger schneller rekombinieren und somit die Lebensdauer sinkt. Durch die unterschiedlichen Lebensdauern, die sich für eine Probe unter verschiedenen Beleuchtungen einstellen, ergeben sich nach Gleichung (2-31) für verschiedene Beleuchtungsstärken vergleichbare Werte für die Überschussladungsträgerkonzentration.

Darüber hinaus ist der Trend in Abbildung 6-11 ein Indiz dafür, dass das Verhältnis der positiven und negativen Ladungen die Lage des Gleichgewichtes zwischen den im Silicium vorliegenden latenten und den rekombinationsaktiven BO-Komplexen und damit den Sättigungswert der Defektkonzentration bestimmt. Dieser Gleichgewichtswert – und damit das Ausmaß der Degradation – ist somit von der Nettodotierstoffkonzentration und der Konzentration der erzeugten Überschussladungsträger abhängig. Die genauen Zusammenhänge sind Gegenstand aktueller Untersuchungen.

6.2.4 Auswirkung der Degradation auf die Diffusionslänge

Wie im vorangegangenen Abschnitt gezeigt, wird bei gleicher Beleuchtungsintensität für Proben mit unterschiedlicher Nettodotierstoffkonzentration N_{netto} eine unterschiedliche Menge an rekombinationsaktivem BO-Komplex gebildet. Die Ursache für die unterschiedliche Defektkonzentration ist die Veränderung des Verhältnisses der positiven und negativen Ladungsträgerkonzentration. Für drei Proben des Kristalls N1 wird dies in Abbildung 6-12a durch die Auftragung der zeitabhängigen Degradation bei einer Beleuchtung von 50 mW/cm^2 und einer Temperatur von 50°C noch einmal verdeutlicht. In Abbildung 6-12b sind die zugehörigen Lebensdauerwerte nach dem Tempern der Proben und nach der Degradation dargestellt.

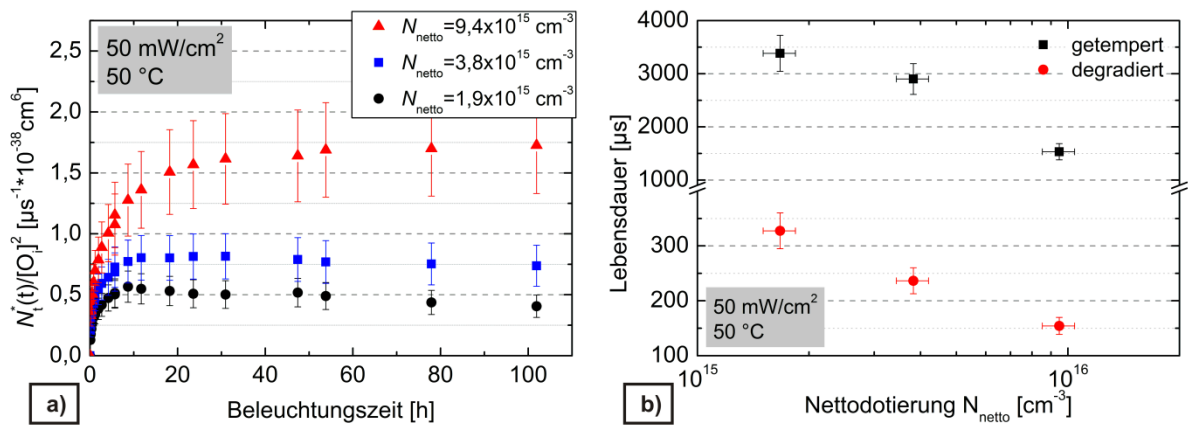


Abbildung 6-12: (a) Zeitabhängige Defektkonzentration aufgrund des BO-Komplexes von drei Lebensdauerproben von unterschiedlichen Positionen des Kristalls. (b) Lebensdauern im getemperten und degradierten Zustand der drei Lebensdauerproben. Die Lebensdauern wurden mittels QSSPC gemessen und bei einer Injektionsdichte von $\Delta n = 0,1 N_{\text{netto}}$ ausgelesen.

Aus Abbildung 6-12 wird deutlich, dass je kleiner die Nettodotierstoffkonzentration ist, desto weniger rekombinationsaktiver BO-Komplex wird gebildet und desto größer sind die Lebensdauern sowohl im getemperten als auch im degradierten Zustand. Dass die Lebensdauer im getemperten Zustand aufgrund der Erhöhung von N_{netto} absinkt, ist unabhängig vom BO-Komplex und ein erwartetes Ergebnis. Dass die Lebensdauer im degradierten Zustand einen vergleichbaren Verlauf hat, ist eine Folge der Lebensdauern im getemperten Zustand und der unterschiedlichen Defektkonzentrationen in den verschiedenen Proben.

Die Lebensdauer im getemperten Zustand ist vergleichbar zu der von unkompensiertem n-Typ Cz-Silicium mit entsprechender Dotierung. Somit ist im getemperten Zustand die Performance durch die Verwendung von kompensiertem Silicium nur durch die geringere Mobilität der Ladungsträger begrenzt. Wie gut das degradierte, kompensierte n-Typ Cz-Silicium im Vergleich zu unkompensiertem n-Typ oder p-Typ Silicium ist, wird im Folgenden untersucht. Da die effektive Ladungsträgermobilität in p-Typ und n-Typ Silicium aufgrund der unterschiedlichen Art der Minoritätsladungsträger unterschiedlich ist, wird für den Vergleich die

Diffusionslänge L verwendet, da diese Größe Mobilität und Lebensdauer der Minoritätsladungsträger vereint. Die Diffusionslänge L wird aus der Boltzmannkonstante k , der Temperatur T , der Minoritätsladungsträgermobilität $\mu(N_{\text{netto}})$, der Lebensdauer τ und der Elementarladung q folgendermaßen berechnet:

$$L = \sqrt{k \cdot T \cdot \mu(N_{\text{netto}}) \cdot \tau \cdot q^{-1}} \quad (6-3)$$

Für die drei vorgestellten Proben wird nun die Diffusionslänge des getemperten und des degradierten Zustandes mit den Diffusionslängen von entsprechend dotiertem unkompensiertem Cz-Silicium verglichen. Für die Berechnung der Diffusionslänge von unkompensiertem n-Typ Silicium wurde das Lebensdauerniveau der kompensierten Proben im getemperten Zustand angenommen. Für die Berechnung der Diffusionslänge von unkompensiertem p-Typ Silicium wurde auf, bei einer Injektionsdichte von $0,1N_{\text{netto}}$ ausgelesenen, QSSPC-Messdaten von entsprechend dotierten Proben zurückgegriffen, deren Sauerstoffkonzentration jedoch unbekannt ist. Da die Defektkonzentration und damit die Lebensdauer im degradierten Zustand ebenfalls von der Sauerstoffkonzentration abhängen, sind die angegebenen Diffusionslängen für das degradierte p-Typ Silicium nur grobe Richtwerte, die aber einen qualitativen Vergleich der Diffusionslängen zulassen. Da unkompensiertes n-Typ Cz-Silicium nicht degradiert, wurde für dieses Material nur die Diffusionslänge des getemperten Zustandes bestimmt. Die berechneten Diffusionslängen sind in Tabelle 6-2 angegeben.

Tabelle 6-2: Vergleich der Diffusionslängen der Proben aus Abbildung 6-12 im getemperten und degradierten Zustand mit Grenzwerten von entsprechend dotiertem unkompensiertem Cz-Silicium.

N_{netto} [cm ⁻³]	Material	$L(\text{getempert})$ [cm]	$L(\text{degradiert})$ [cm]
$9,4 \times 10^{15}$	komp. n-Typ	0,119	0,038
$9,4 \times 10^{15}$	unkomp. p-Typ	0,132	0,038
$9,4 \times 10^{15}$	unkomp. n-Typ	0,128	---
$3,8 \times 10^{15}$	komp. n-Typ	0,159	0,045
$3,8 \times 10^{15}$	unkomp. p-Typ	0,195	0,05
$3,8 \times 10^{15}$	unkomp. n-Typ	0,18	---
$1,9 \times 10^{15}$	komp. n-Typ	0,165	0,051
$1,9 \times 10^{15}$	unkomp. p-Typ	0,171	0,063
$1,9 \times 10^{15}$	unkomp. n-Typ	0,197	---

Für die Diffusionslängen des getemperten Zustandes zeigt sich, dass die Werte im unkom-pensierten Cz-Silicium, aufgrund der etwas höheren Ladungsträgermobilitäten im Vergleich zu kompensiertem Silicium, leicht höher sind. Für das unkom-pensierte p-Typ Cz-Silicium ist es allerdings nur mittels Regeneration möglich diese Diffusionslänge stabil im Wafer zu er-zeugen. Im degradierten Zustand nimmt die Diffusionslänge von kompensiertem n-Typ Cz-Silicium ungefähr den gleichen Wert oder wiederum einen leicht geringeren Wert an als in degradiertem p-Typ Cz-Silicium. Dies bedeutet, dass für kompensiertes n-Typ Silicium durch die Degradation der Lebensdauer aufgrund des Bor-Sauerstoff-Komplexes vergleichbar nied-rige Diffusionslängen vorliegen, wie in Standard p-Typ Cz-Silicium. Gemäß den gezeigten Er-gebnissen stellt kompensiertes n-Typ Silicium keine Alternative zu unkom-pensiertem p-Typ und n-Typ Silicium dar, um hohe Diffusionslängen zu erreichen.

6.2.5 Degradation einer n-Typ Solarzelle aus UMG-Silicium

Um die Auswirkungen des in den vorigen Kapiteln gefundenen Degradationseffektes auf Zellniveau zu zeigen wurden aus mehreren Wafern des Kristalls N1 Solarzellen mit PERT („passivated emitter and rear totally diffused“)-Struktur [127] gefertigt. Aufgrund des im Material enthaltenen Bors degradieren diese unter Beleuchtung. Das Ausmaß der Degrada-tion bei 50 mW/cm² Beleuchtung bei 50 °C Zelltemperatur ist im Vergleich zu einer Solarzelle aus unkom-pensiertem n-Typ Cz-Silicium in Abbildung 6-13¹⁷ anhand des Wirkungsgradver-lustes gezeigt.

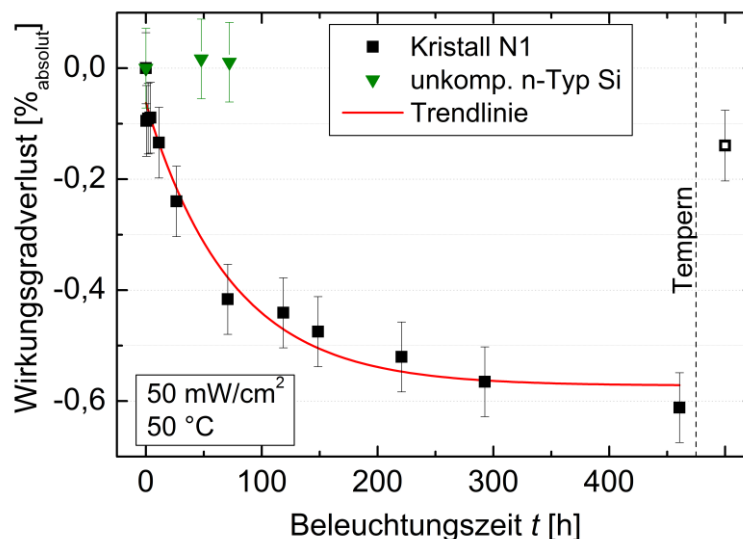


Abbildung 6-13: Zeitabhängiger Verlust im Wirkungsgrad einer Solarzelle des Kristalls N1 und einer unkom-pensierten n-Typ Cz-Silicium Referenzzelle während der Bildung des BO-Komplexes bei einer Beleuchtung von 50 mW/cm² bei 50 °C (geschlossene Symbole) und nach abschließendem Tempern der Solarzelle zur Erzeugung des instabilen, inaktiven BO-Komplexes (offenes Symbol).

¹⁷ Die Messungen wurden in Zusammenarbeit mit Johanna Schmidt durchgeführt.

Während die Solarzelle aus unkompensiertem n-Typ Cz-Silicium auch nach ca. 72 h Beleuchtung keinen Verlust im Wirkungsgrad zeigt, ist für die Solarzelle aus kompensiertem n-Typ Cz-Silicium zu diesem Zeitpunkt schon ein deutlicher Wirkungsgradverlust zu beobachten. Ein Ende der Degradation für die Solarzelle aus dem Kristall N1 ist erst nach ca. 400 h Beleuchtung zu erkennen. Insgesamt beträgt der Wirkungsgradverlust ca. 0,6 %_{absolut}. Durch einen anschließenden Temperschritt zeigt sich, dass annähernd derselbe Wirkungsgrad wie vor der Degradation erreicht wird. Der Unterschied von ca. 0,1 %_{absolut} entsteht vermutlich durch eine Verschlechterung der Metallkontakte durch die dauerhafte Lagerung der Zelle bei erhöhter Temperatur. Da die Solarzelle aus unkompensiertem n-Typ Cz-Silicium nach 72 h Beleuchtung keine Degradation gezeigt hat, wurde diese nicht weiter beleuchtet, so dass hier keine Verschlechterung der Metallkontakte beobachtet wurde.

Durch den starken degradationsbedingten Verlust im Wirkungsgrad von Solarzellen aus kompensiertem n-Typ Cz-Silicium ist die Verwendung von kompensiertem n-Typ Cz-Silicium für die Solarzellenproduktion aktuell wirtschaftlich nicht rentabel. Durch eine spezielle Anpassung der Solarzellenkonzepte an die Anforderungen dieses Materials könnte sich dieser Aspekt jedoch ändern. Für kompensiertes p-Typ Silicium wurde z.B. schon das Konzept der BSK-Zelle [97, 128] entwickelt, so dass in der Zukunft vielleicht auch eine Lösung für kompensiertes n-Typ Silicium entwickelt wird.

6.2.6 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass Lebensdauerdegradation in kompensiertem n-Typ Silicium ebenso reversibel ist wie in p-Typ Silicium. Außerdem konnte durch separate Betrachtung beider Einflussfaktoren erstmals gezeigt werden, dass die Geschwindigkeit der Degradation nur von der Probertemperatur beeinflusst wird, während der Sättigungswert der Defektkonzentration nur von der verwendeten Lichtintensität bestimmt wird. Diese Charakteristik konnte auf Basis eines theoretischen Modells des Bor-Sauerstoff-Defekts erklärt werden, in welchem für die Umwandlung des latenten inaktiven BO-Komplexes in den aktiven BO-Komplex sowohl Ladungsträger benötigt werden als auch Energiebarrieren überwunden werden müssen. Die gefundene Übereinstimmung zwischen der Theorie und den beobachteten Effekten untermauert die Vermutung, dass die gefundene Degradation auf diesen Defekt zurückzuführen ist. Ferner wurde gezeigt, dass der Sättigungswert der Defektkonzentration in kompensiertem n-Typ Silicium vom Verhältnis der positiven und negativen Ladungsträgerkonzentration abhängt.

Abschließend wurde durch die Betrachtung der Diffusionslänge in den verschiedenen Defektzuständen und anhand des Degradationsverhaltens einer Solarzelle gezeigt, dass kompensiertes n-Typ Cz-Silicium ohne eine spezielle Anpassung der Solarzellenkonzepte an die Eigenschaften dieses Materials aktuell keine Alternative zu unkompensiertem n-Typ

Cz-Silicium darstellt. Falls sich die Regeneration in diesem Material als stabil durchführbar erweist und die Kosten für diesen zusätzlichen Prozessschritt geringer sind als die höheren Kosten bei der Herstellung von Siemensfeedstock, dann kann kompensiertes n-Typ Silicium auch bei den aktuellen Solarzellenkonzepten eine Alternative zum unkompensierten n-Typ Silicium darstellen.

7 Auswirkungen von Hochtemperaturprozessen auf das untersuchte UMG-Silicium

*Während der Solarzellenproduktion wird ein Teil der Prozesse bei Temperaturen von $> 600\text{ °C}$ durchgeführt. Diese Prozesse sind nötig für die Erzeugung des pn-Übergangs oder die Passivierung der Oberfläche. Aufgrund der hohen Temperaturen und der verwendeten Prozessgase kommt es zu Veränderungen im Ausgangsmaterial teilweise unabhängig von den aufgetragenen Schichten. In diesem Kapitel werden die Auswirkungen derartiger Hochtemperaturprozesse sowohl auf das untersuchte p-Typ als auch n-Typ UMG-Silicium anhand von Lebensdauerproben untersucht.*¹⁸

7.1 Gettereffizienz verschiedener Diffusionsprozesse auf p-Typ UMG-Silicium

Für die Solarzellenproduktion aus p-Typ Siliciumwafern wird in der Regel ein Diffusionsprozess mit POCl_3 zur Ausbildung der n^+ -Schicht durchgeführt. Während dieses Prozesses wächst auf der Silicioberfläche ein Phosphorglas auf, aus dem Phosphor ins Silicium eindiffundiert und ein tiefenabhängiges Profil bildet. Die metallischen Verunreinigungen im Ausgangssilicium haben in der aufgewachsenen Phosphorschicht eine höhere Löslichkeit als im Siliciumwafer. Da aufgrund der Prozesstemperatur von $> 800\text{ °C}$ die Beweglichkeit der Verunreinigungsatome erhöht ist, können diese vom Wafervolumen in die Phosphorglasschicht diffundieren und werden zusammen mit dieser Schicht während der Phosphorglasätz entfernt. Wie erfolgreich so eine Reinigung des Wafervolumens ist hängt von den verwendeten Temperaturverläufen und dem Verunreinigungsgrad des Ausgangsmaterials ab. Dieser Prozess wird „Phosphorgettern von Verunreinigungen“ genannt [129]. Im folgenden Abschnitt werden zuerst die verwendeten Hochtemperaturprozesse beschrieben, während in den nachfolgenden zwei Abschnitten die Auswirkungen auf die Minoritätsladungsträgerlebensdauer erst im degradierten Zustand und dann nach der Deaktivierung der Rekombination des BO-Komplexes untersucht werden.

7.1.1 Verwendete Hochtemperaturprozesse, Probenherstellung und Materialauswahl

Je nach verwendetem Solarzellenkonzept werden unterschiedliche Hochtemperaturprozesse verwendet. Zum einen weil unterschiedliche Emitterschichtwiderstände benötigt werden und

¹⁸ Die Ergebnisse in diesem Kapitel sind in Zusammenarbeit mit Johanna Schmidt entstanden.

zum anderen weil ggf. noch ein zusätzlicher Oxidationsschritt zur Passivierung der Oberflächen durchgeführt wird. Für diese Versuchsreihe wurden die Hochtemperaturprozesse verwendet, die für Al-BSF Zellen, PERC-Topas Zellen und PERC Zellen mit Al-O_x Passivierung benötigt werden (Zellkonzepte siehe Abschnitt 2.7.2¹⁹). Hier wurde eine Emitterdiffusion mit einem Zielschichtwiderstand von 75 Ω/sq und eine Oxidation mit einer Zielschichtdicke von 10 nm verwendet. Für eine bessere Vergleichbarkeit der Verbesserung der Volumenlebensdauer durch die einzelnen Prozesse werden die Ergebnisse mit denen von unbehandelten Proben verglichen. Die Herstellung der einzelnen Lebensdauerproben erfolgte nach dem Schema in Abbildung 7-1.

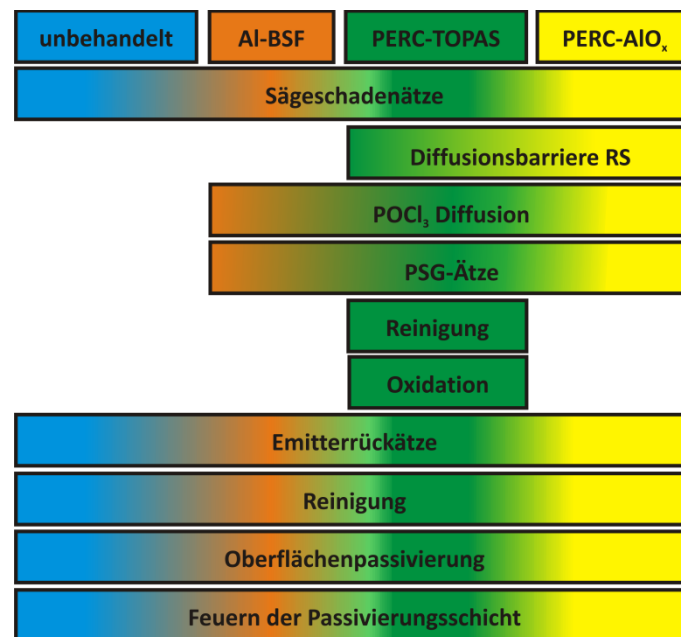


Abbildung 7-1: Prozessschema zur Herstellung der Lebensdauerproben zur Untersuchung der Auswirkungen verschiedener Hochtemperaturschritte auf das verwendete UMG p-Typ Silizium des Kristalls P1.

Während die Proben aus der Referenzgruppe „unbehandelt“ bleiben, also kein Hochtemperaturprozess durchgeführt wird, bekommen alle anderen Proben einen Emitterdiffusions-schritt. Allerdings gibt es einen wichtigen Unterschied: die „Al-BSF“-Gruppe bekommt eine zweiseitige Diffusion, d.h. das Phosphorglas wird auf beiden Waferoberflächen direkt abgeschieden, während die beiden „PERC“-Gruppen nur eine einseitige Diffusion bekommen, indem die Diffusionsbarriere auf der Waferrückseite (RS) einen Kontakt zwischen Wafer und Phosphorglas verhindert. In diesen Proben kann die Diffusion der Verunreinigungen in die Phosphorglasschicht nur auf der Probenvorderseite erfolgen.

Für diesen Versuch wurden entlang des Kristalls P1 an mehreren Stützstellen Nachbarwafer entnommen und auf die vier Prozessgruppen verteilt. Zusätzlich wurden noch Proben des

¹⁹ Informationen zum PERC-Konzept mit AlO_x-Passivierung sind in Referenz [130] zu finden.

Kristalls P2 als Referenz für den Kristallisationsprozess untersucht und zwei verschieden dotierte Cz-Materialien ($\sim 1,9 \Omega\text{cm}$ und $5,8 \Omega\text{cm}$) aus dem Bestand des PV-TECs als Prozessreferenz mitprozessiert, die die Widerstandsspreizung eines Großteils des Kristalls P1 abdecken.

7.1.2 Gettereffizienz im degradierten Zustand

Nach Prozessende wurde sofern vorhanden von jeder Stützstelle eine Lebensdauerprobe pro Gruppe für die Analyse der Gettereffizienz entnommen sowie eine Probe pro Gruppe und Referenzmaterial. Diese entnommenen Proben wurden zunächst bei einer Beleuchtungsintensität von 20 mW/cm^2 für mehr als 36 h degradiert und anschließend mittels QSSPC an einem Punkt in der Probenmitte vermessen. Das Ergebnis dieser Messungen ist in Abbildung 7-2 oben zu sehen, während im unteren Teil der Abbildung die berechnete Gettereffizienz GE dargestellt ist. Die Gettereffizienz wurde für jede Kristallposition bzw. jedes Referenzmaterial mittels folgender Formel aus der Lebensdauer der unbehandelten Proben

$\tau_{Gr_{unbehandelt}}$ und der Lebensdauer der Proben aus den Gruppen „Al-BSF“, „PERC-TOPAS“ bzw. „PERC-AIO_x“ $\tau_{Gr_{diffundiert}}$ berechnet:

$$GE = \frac{\tau_{Gr_{diffundiert}} - \tau_{Gr_{unbehandelt}}}{\tau_{Gr_{unbehandelt}}} \quad (7-1)$$

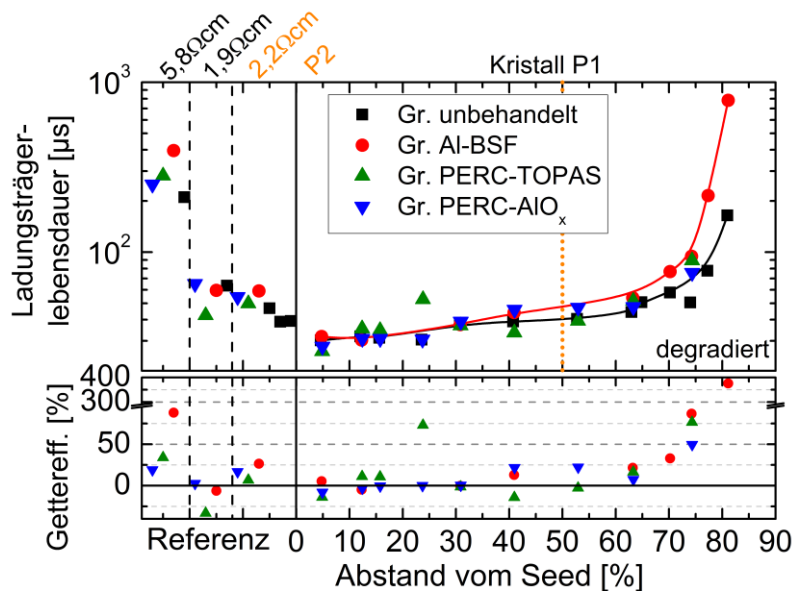


Abbildung 7-2: (oben) Ladungsträgerlebensdauer im degradierten Zustand der Proben aus den verschiedenen Prozessgruppen in Abhängigkeit des Materials. (unten) Aus den degradierten Lebensdauern berechnete Gettereffizienz der Proben mit Hochtemperaturschritt im Vergleich zu den unbehandelten Proben in Abhängigkeit des Materials. Die senkrechte orange Linie markiert die Position im Kristall P1, die der Nettodotierstoffkonzentration des Kristalls P2 (orange beschriftet) entspricht.

Die Betrachtung des Verlaufes der Lebensdauern der Minoritätsladungsträger im degradierten Zustand über den Kristall P1 zeigt, dass die Lebensdauer mit zunehmendem Abstand der Probe vom Seed für alle untersuchten Prozessgruppen größer wird. Dies steht in direktem Zusammenhang mit der Zunahme des Basiswiderstandes bzw. der Abnahme der Nettodotierstoffkonzentration vom Seed zum Tail, da mit abnehmender Nettodotierstoffkonzentration der Einfluss des BO-Komplexes abnimmt (siehe Abschnitt 6.1.1). Dieser Einfluss des BO-Komplexes ist auch bei dem ISE-eigenen Referenzmaterial zu beobachten. Die Proben mit einem Basiswiderstand von $5,8 \Omega\text{cm}$ weisen mit $> 200 \mu\text{s}$ eine wesentlich höhere Lebensdauer auf als die Proben mit $1,9 \Omega\text{cm}$ Basiswiderstand, deren Lebensdauer $< 70 \mu\text{s}$ ist. Der Vergleich des Kristalls P1 mit dem dazugehörigen Referenzkristall P2 des gleichen Herstellers kann nicht an einer beliebigen Kristallposition durchgeführt werden, sondern nur dort, wo die Nettodotierstoffkonzentration beider Kristalle vergleichbar ist. Diese Stelle ist in Abbildung 7-2 im Kristall P1 mit einer orangen senkrechten Linie gekennzeichnet. Der Vergleich der Lebensdauern beider Kristalle für die unbehandelten Proben zeigt, dass mit ca. $42 \mu\text{s}$ die Lebensdauer im Kristall P2 zu der im Kristall P1 von ca. $40 \mu\text{s}$ vergleichbar ist, während für die mittels Hochtemperatur behandelten Proben für alle Prozesse auf den Proben des Kristalls P2 eine um $7\text{-}11 \mu\text{s}$ höhere Lebensdauer gemessen wurde, was $14\text{-}21 \%$ entspricht. Aufgrund dessen, dass es sich hier pro Messpunkt nur um jeweils eine einzelne Probe handelt und die Messgenauigkeit der QSSPC Messungen bei 10% des Messwertes liegt, ist dieser Unterschied zu vernachlässigen.

Für das Referenzmaterials mit $1,9 \Omega\text{cm}$ wurde, wie erwartet, eine vernachlässigbar geringe Gettereffizienz gemessen. Abweichungen vom Wert Null sind vermutlich in Messschwankungen oder leichten Schwankungen der Passivierungsqualität zu suchen. Das Referenzmaterial mit $5,8 \Omega\text{cm}$ zeigt eine unerwartet hohe Gettereffizienz von bis zu 88% , wobei der beidseitige Diffusionsprozess der Gruppe Al-BSF eine mehr als doppelt so große Gettereffizienz aufweist wie die beiden PERC-Gruppen. Dies ist ein starkes Indiz dafür, dass entgegen der Erwartung in diesem Material im as-cut Zustand eine nicht zu vernachlässigende Menge an metallischen Verunreinigungen enthalten war. Das Material des Kristalls P2 weist ebenfalls eine Verbesserung der Lebensdauer durch die Hochtemperaturprozesse auf, wobei die beidseitige Diffusion hier mit $26,5 \%$ zu $6,7 \%$ bzw. $16,7 \%$ einen geringeren Unterschied zu den einseitigen Diffusionsprozessen hat wie das vorher betrachtete ISE-eigene Referenzmaterial. Dieses Ergebnis zeigt eindeutig, dass selbst in hochreinem Siliziummaterial aus mit dem Siemensverfahren hergestelltem Feedstock noch Restverunreinigungen enthalten sind, die ggf. auch erst während der Kristallisation oder den Sägeprozessen ins Material eingebracht wurden.

Für die Proben aus dem Kristall P1 war die gemessene Lebensdauer für alle Prozesse bis ca. 30 % Abstand vom Seed für alle Prozessgruppen bis auf Ausreißer vergleichbar. Dies spiegelt sich auch in der berechneten Gettereffizienz wider, die bis 30 % Abstand vom Seed für alle Gruppen vernachlässigbar ist, bis auf den einen Ausreißer der PERC-TOPAS Gruppe bei ca. 25 % Abstand vom Seed. Die erhöhte Lebensdauer dieser Probe wurde auch durch eine Nachmessung bestätigt. Ihre Ursache konnte aber nicht abschließend geklärt werden. Bei einem Abstand größer als 30 % vom Seed ist die Lebensdauer der Al-BSF Gruppe höher als die der unbehandelten Proben, während die der beiden PERC-Gruppen zwischen diesen Werten liegen. Für die Gettereffizienz ergeben sich in diesem Kristallbereich Werte größer 0 %, die zum Kristalltail hin ansteigen. Dieser Anstieg in der Gettereffizienz spiegelt den segregationsbedingten stärkeren Einbau von metallischen Verunreinigungen zum Kristallende hin wider. Wenn mehr Verunreinigungen im Ausgangsmaterial vorhanden sind, können auch mehr Verunreinigungen durch den Getterprozess entfernt werden und somit im Vergleich zum Ausgangsmaterial höhere Lebensdauern erzielt werden.

7.1.3 Gettereffizienz im getemperten Zustand des BO-Komplexes

Obwohl im degradierten Zustand schon eine Gettereffizienz beobachtet werden konnte, sind die Lebensdauern im degradierten Zustand durch den BO-Komplex limitiert und nicht durch die Hintergrundverunreinigung der Metalle. Dies ist eindeutig daran zu erkennen, dass die Lebensdauer auch für die unbehandelten Proben mit zunehmendem Abstand vom Seed größer wird, wobei eine Verringerung der Lebensdauer mit zunehmender Kristallposition durch die Zunahme an Verunreinigungen erwartet würde. Durch Betrachtung der Lebensdauer im getemperten Zustand des BO-Komplexes wird der Einfluss des BO-Komplexes auf die Lebensdauern eliminiert und nur der Einfluss der Hintergrundverunreinigung durch Metalle ist sichtbar. Daher wurde jede Probe aus Abschnitt 7.1.2 bei 250 °C für 20 min getempert und die Proben anschließend ohne zwischenzeitliche Lichtaussetzung mittels QSSPC vermessen. Die Ergebnisse dieser Messreihe sind in Abbildung 7-3 dargestellt, wobei die Grafik identisch zur Abbildung 7-2 aufgebaut ist und die Gettereffizienz ebenfalls mit Gleichung (7-1), allerdings mit den aktuellen Lebensdauerwerten, berechnet wurde.

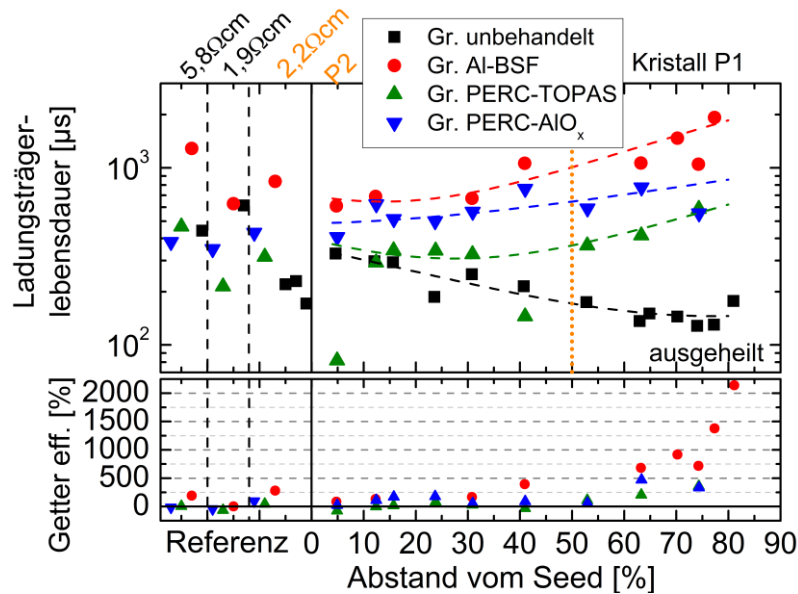


Abbildung 7-3: (oben) Ladungsträgerlebensdauer im getemperten Zustand des BO-Komplexes der Proben aus den verschiedenen Prozessgruppen in Abhängigkeit des Materials. (unten) Aus den degradierten Lebensdauern berechnete Gettereffizienz der Proben mit Hochtemperaturschritt im Vergleich zu den unbehandelten Proben in Abhängigkeit des Materials. Die senkrechte orange Linie markiert die Position im Kristall P1, die der Nettodotierstoffkonzentration des Kristalls P2 (orange beschriftet) entspricht.

Während im degradierten Zustand die Lebensdauer für alle Prozessgruppen vom Seed zum Tail des Kristalls P1 zunahm, ist im getemperten Zustand des BO-Komplexes für die unbehandelten Proben eine Abnahme der Lebensdauer zu beobachten. Dies zeigt, dass wie erwartet aufgrund des UMG-Feedstocks mit zunehmender Kristallposition mehr Verunreinigungen in den Kristall eingebaut wurden, wodurch die Rekombinationsrate ansteigt und somit die Lebensdauer absinkt. Der Vergleich der drei anderen Prozessgruppen zeigt, dass über die gesamte Kristalllänge die Proben der PERC-TOPAS Gruppe die schlechteste Lebensdauer aufweisen, während für die Proben der Al-BSF Gruppe die höchsten Lebensdauern gemessen wurden. Hieraus lässt sich schließen, dass die beidseitige Diffusion der Al-BSF Gruppe, durch die Verkürzung der Diffusionsstrecke für die metallischen Verunreinigungen im hinteren Waferbereich, effektiver zum Gettern beiträgt als eine einseitige Diffusion wie bei den PERC-Gruppen mit gleichen Prozessparametern. Bei einer einseitigen Diffusion dagegen müssen die Verunreinigungen von der Rückseite der Probe erst durch das ganze Wafervolumen diffundieren bevor sie in der Phosphorglasschicht auf der Wafervorderseite ankommen. Da dies bei gleicher Diffusionsgeschwindigkeit der Verunreinigungen länger dauert, reicht die Zeit nicht aus, um diese Verunreinigungen zu entfernen. Außerdem kann auch nur eine gewisse Menge an Verunreinigungen in der Phosphorglasschicht gelöst werden. Ist diese Grenze erreicht, können keine weiteren Verunreinigungen entfernt werden. Bei zwei dieser Phosphorglasschichten können natürlich auch mehr Verunreinigungen gelöst werden. Für den Unterschied zwischen den beiden PERC-Gruppen kann es verschiedene Ursachen geben,

die allerdings nicht näher untersucht wurden: (i) Auflösen von präzipitierten Verunreinigungen durch den zweiten Hochtemperaturprozess zur Bildung der Oxidschicht in der PERC-TOPAS Gruppe, so dass mehr Rekombinationszentren im Wafervolumen entstehen. (ii) Bildung von weiteren lebensdauerlimitierenden Defekten während des zusätzlichen Hochtemperaturschrittes. Die beobachteten Unterschiede zwischen den drei Prozessgruppen mit Hochtemperaturschritten im Prozessablauf zeigt sich auch in der Gettereffizienz (s. Abbildung 7-3 unten). Der Einfluss der Hochtemperaturprozesse auf die Verunreinigungen im Siliciumwafer kann mittels Simulation nachgebildet werden [131], allerdings nur unter der Voraussetzung, dass die Konzentration der Verunreinigungen in der Schmelze und die thermische Historie während der Kristallherstellung bekannt ist. Da aber beide Parameter für das hier untersuchte Material nicht bekannt waren, ist die Simulation nicht möglich und somit bleibt für die Entscheidung, was für Zellen am besten aus dem Material gebaut werden, nur der Vergleich der gemessenen Lebensdauern (siehe Abschnitt 8.1).

Für die Referenzmaterialien zeigt sich ein vergleichbares Verhalten wie bei den Lebensdauern im degradierten Zustand aus Abschnitt 7.1.2, allerdings sind die Effekte wesentlich ausgeprägter. Das ISE-eigene Referenzmaterial mit einem Basiswiderstand von $1,9 \Omega\text{cm}$ zeigt keine Verbesserungen durch den Diffusionsprozess, während die anderen beiden Referenzmaterialien durch den beidseitigen Diffusionsprozess verbessert werden konnten.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass für eine effektive Reinigung der Wafer des Kristalls P1 mittels Gettern eine beidseitige Diffusion mit POCl_3 wesentlich besser geeignet ist als ein einseitiger Diffusionsprozess. Ebenso hat sich gezeigt, dass auch in Siliciumkristallen aus hochreinem Feedstock, der mittels des Siemens-Prozesses gereinigt wurde, noch Restverunreinigungen enthalten sind, die mittels eines Diffusionsprozesses aus dem Material entfernt werden können.

7.2 Ausbildung von Sauerstoffpräzipitaten im n-Typ UMG-Silicium

Während im vorangegangenen Abschnitt die positiven Auswirkungen von Hochtemperaturprozessen auf das Wafervolumen gezeigt wurden, werden nun mögliche negative Auswirkungen der Hochtemperaturprozesse in Cz-Silicium untersucht. Durch den hohen Sauerstoffanteil in Cz-Silicium kann es zur Bildung von Sauerstoffpräzipitaten (s. Abschnitt 2.6.3) kommen, die stark rekombinationsaktiv sind und somit die Lebensdauer der Ladungsträger reduzieren. Der Einfluss von verschiedenen Hochtemperaturprozessen auf die Ausbildung der Sauerstoffpräzipitate im untersuchten n-Typ UMG-Silicium wird im Folgenden näher untersucht. Hierzu werden im nächsten Abschnitt zunächst die verschiedenen verwendeten Hochtemperaturprozesse im Detail vorgestellt und anschließend anhand von Lebensdauerdaten und PL-Bildern die Stärke der Sauerstoffpräzipitatbildung ermittelt.

7.2.1 Materialauswahl, verwendete Hochtemperaturprozesse und Probenherstellung

Für die Untersuchung der Auswirkungen von verschiedenen Hochtemperaturschritten auf das Wafervolumen des n-Typ UMG-Siliciums wurden entlang des Kristalls N1 an Stützstellen Nachbarwafer entnommen und auf vier Gruppen verteilt. Zusätzlich wurde aus dem Wafer-vorrat unkompensiertes n-Typ Cz-Silicium mit einem Basiswiderstand von 1,1 Ωcm bzw. 3,5 Ωcm entnommen, um die Basiswiderstandsspreizung des Kristalls N1 möglichst gut nachzubilden, und ebenfalls gleichmäßig auf die Gruppen verteilt.

Die in diesem Versuch verwendeten Hochtemperaturschritte (ca. 750 - 1000 °C) entsprechen, wie bei der vorangegangenen Untersuchung des p-Typ UMG-Siliciums, typischen Prozessen, die in der Solarzellenfertigung angewendet werden. Da wäre zum einen die beidseitige Diffusion mit POCl_3 , dann ein Co-Diffusionsschritt, bei dem der Boremitter während einer Diffusion mit POCl_3 aus einem vorher abgeschiedenen Borglas eingetrieben wird, und ein sequentieller Diffusionsschritt, bei dem zuerst eine Diffusion mit POCl_3 und anschließend eine mit BBr_3 erfolgt. Da zum Zeitpunkt des Versuches der neu angeschaffte Diffusionsofen für die BBr_3 -Diffusion noch nicht funktionstüchtig war, wurde das Temperaturprofil im Diffusionsofen für die POCl_3 -Diffusion nachgebildet und während des Prozesses selbst nur Spülgase verwendet. Die Profile der verwendeten Hochtemperaturprozesse sind im Vergleich zueinander in Abbildung 7-4 dargestellt.

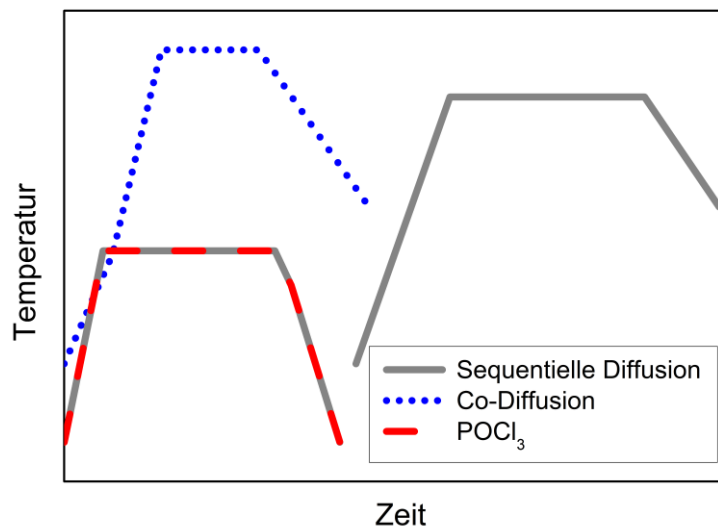


Abbildung 7-4: Temperaturprofile der verwendeten Hochtemperaturprozesse zur Untersuchung der Auswirkungen verschiedener Hochtemperaturschritte auf das verwendete UMG n-Typ Silicium des Kristalls N1.

Der Vergleich der drei Hochtemperaturprofile zeigt, dass der Prozess der Co-Diffusion (blaue Punkte) zwar die höchste Plateautemperatur aufweist, dafür aber die kürzeste Plateauzeit hat. Insgesamt ist dieser Prozess aufgrund der Zeit für die Temperaturrampen etwas länger

als der Prozess der Diffusion mit POCl_3 (rote gestrichelte Linie). Die Diffusion mit POCl_3 hat die niedrigste Plateautemperatur und weist eine mittlere Länge der Plateauzeit auf. Für die sequentielle Diffusion (graue Linie) wurde zuerst die Diffusion mit POCl_3 verwendet und im Anschluss noch das Profil einer Diffusion mit BBr_3 nachgebildet, dessen Plateautemperatur näher an der der Co-Diffusion liegt als an der Diffusion mit POCl_3 und die insgesamt die längste Plateauzeit aufweist. Während dieses Prozesses herrschen damit insgesamt die längste Zeit hohe Temperaturen.

Parallel zu den drei Gruppen mit Hochtemperaturprozessen wurde eine Gruppe mit Proben hergestellt, die keinerlei Hochtemperaturschritte zur Emitterbildung durchlaufen haben und die somit die Lebensdauer des unbehandelten Siliciumwafers widerspiegeln. Die Prozessfolge für die Herstellung aller vier Gruppen ist in Abbildung 7-5 dargestellt.

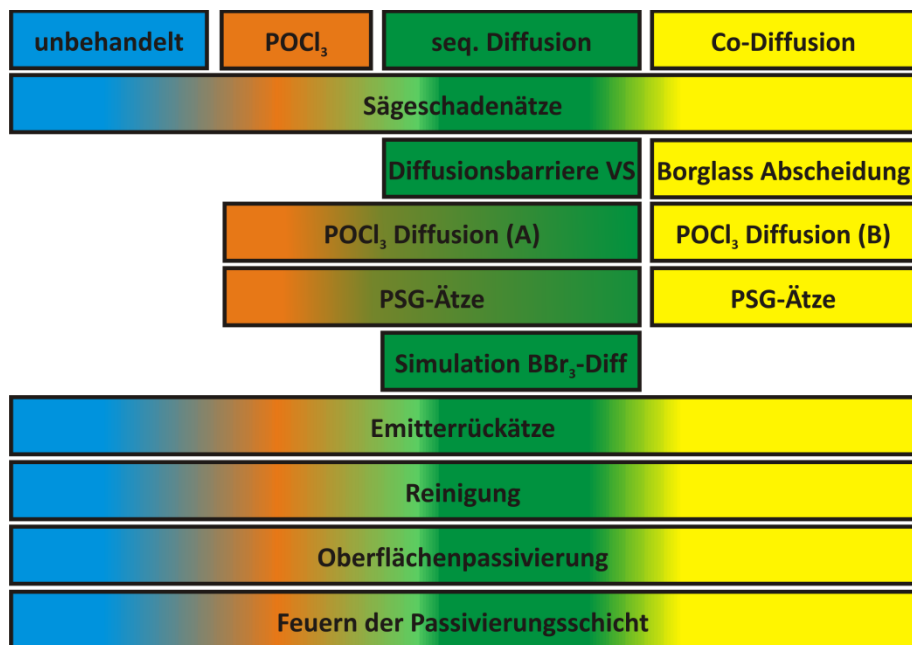


Abbildung 7-5: Prozessschema zur Herstellung der Lebensdauerproben zur Untersuchung der Auswirkungen verschiedener Hochtemperaturschritte auf das verwendete UMG n-Typ Silicium des Kristalls N1.

7.2.2 Ausprägung der Sauerstoffpräzipitate

Am Ende des Herstellungsprozesses wurden die Proben direkt nach dem Feuern der Passivierungsschicht lichtgeschützt gelagert, um eine Degradation aufgrund des BO-Komplexes zu vermeiden. Die geringfügige Menge an Streulicht, dem die Proben zwischen Feuern und Verpacken sowie zwischen Lagerung und Messung ausgesetzt waren, kann aufgrund der Eigenschaften des BO-Komplexes in kompensiertem n-Typ Silicium (s. Abschnitt 6) vernachlässigt werden. Die im Folgenden betrachteten Unterschiede in der Minoritätsladungsträgerlebensdauer sind daher unabhängig vom BO-Komplex.

Alle Proben wurden mittels QSSPC in der Probenmitte vermessen und die Lebensdauer bei einer Injektionsdichte von $\Delta n = 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ausgelesen. Anschließend wurde für jedes Material bzw. jede Position im Kristall pro Gruppe der Mittelwert und die Standardabweichung berechnet. Diese Werte sind in Abbildung 7-6 in Abhängigkeit des Materials dargestellt.

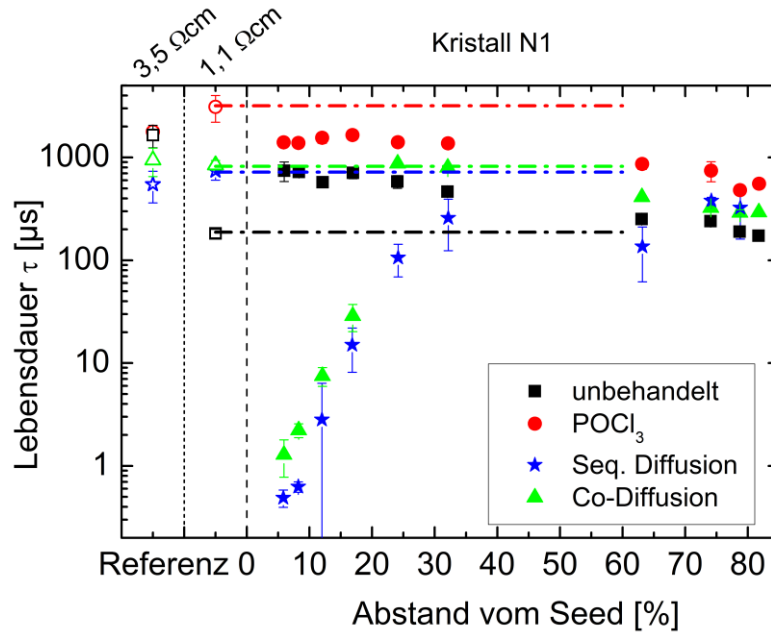


Abbildung 7-6: Mittelwerte und Standardabweichungen der Lebensdauern der Proben aus den verschiedenen Prozessgruppen in Abhängigkeit des Materials direkt nach Prozessende mittels QSSPC gemessen.

Über den Kristall N1 ergibt sich für die beiden Gruppen „unbehandelt“ und „POCl₃“ ein abfallender Verlauf der Lebensdauer vom Seed zum Tail, wobei die Werte der „POCl₃“-Gruppe mit ca. 1600 μs bis ca. 500 μs über den ganzen Kristall hinweg besser sind als die der Gruppe „unbehandelt“. Dies zeigt, dass auch in n-Typ Silizium eine Verbesserung der Lebensdauer durch Gettereffekte (s. Abschnitt 7.1) auftritt. Dieser Effekt wurde ebenfalls auf dem Referenzmaterial mit 1,1 Ωcm Basiswiderstand festgestellt, während die Lebensdauern dieser beiden Gruppen des Referenzmaterials mit 3,5 Ωcm Basiswiderstand vergleichbar sind und somit nur ein geringfügiger Gettereffekt beobachtet wurde.

Die Gruppen „sequentielle Diffusion“ und „Co-Diffusion“ verhalten sich auf jedem Material unterschiedlich. Für das Referenzmaterial mit 1,1 Ωcm Basiswiderstand wurde durch beide Prozesse ebenfalls eine Verbesserung gegenüber den unbehandelten Proben festgestellt, allerdings geringfügiger als bei der „POCl₃“-Gruppe, was auf den nur einseitigen Diffusionsprozess zurückgeführt werden kann. Auf dem anderen Referenzmaterial werden die Lebensdauern durch die angewendeten Prozesse verschlechtert im Vergleich zum unbehandelten Material, wobei die Gruppe mit der sequentiellen Diffusion die geringste Lebensdauer aufweist, die aber mit 550 μs noch immer im Normbereich ist. Das Material des Kristalls N1 rea-

giert abhängig von der Position der Proben im Kristall unterschiedlich auf die Hochtemperaturprozesse. Für die Proben aus der „Co-Diffusions“-Gruppe wurden bis einschließlich 20 % Abstand vom Seed sehr geringe Lebensdauern von unter 100 μs gemessen, aber ab 25 % Abstand vom Seed wurden auch hier Lebensdauern gemessen, die höher sind als die des Ausgangsmaterials. Der Verlauf der Lebensdauern ist ab dieser Kristallposition auch mit den unbehandelten Proben und denen der „ POCl_3 “-Gruppe vergleichbar. Die Proben aus der Gruppe mit sequentieller Diffusion weist bis einschließlich 60 % Abstand vom Seed Lebensdauern auf, die geringer sind als die des Ausgangsmaterials. Bei der vordersten Kristallposition wurde sogar nur eine mittlere Lebensdauer von 0,5 μs gemessen, wodurch das Material dieses Kristallbereiches für eine Solarzellenfertigung nicht geeignet ist.

Die starke Reduzierung der Lebensdauern gerade in der ersten Hälfte des Kristalles legt die Vermutung nahe, dass es sich um rekombinationsaktive Sauerstoffpräzipitate handelt, da in diesem Kristallbereich die Sauerstoffkonzentration aufgrund der Segregation am höchsten ist. Wie in Referenz [120, 121, 123] dargestellt wurde, zeigt sich der starke Einfluss der Rekombination an den Sauerstoffpräzipitaten durch einen Abfall im Photolumineszenzsignal, das proportional zur Lebensdauer ist. In den bisher beobachteten Fällen zeigen sich bei Proben mit Sauerstoffpräzipitaten dunkle ringförmige Bereiche im PL-Bild, daher wurden an allen Proben PL-Messungen durchgeführt, um zu überprüfen, ob während der Hochtemperaturprozesse in den Proben mit geringer Lebensdauer Sauerstoffpräzipitate gebildet wurden. In der Abbildung 7-7 ist für fünf Positionen des Kristalls N1 und für das Referenzmaterial je ein repräsentatives PL-Bild pro Gruppe abgebildet. Die PL-Bilder aller vier Gruppen sind für jede Position gleich skaliert, so dass die Unterschiede in der Lebensdauer aus Abbildung 7-6 durch die Helligkeitsunterschiede sichtbar gemacht werden. Die PL-Bilder weisen zwar viele unerwünschte Artefakte wie Kratzer, Pinzettenabdrücke oder Rückstände von Nasschemieprozessen auf, aber das Wafervolumen als das eigentliche Ziel der Untersuchung kann trotzdem klar beurteilt werden. Die PL-Bilder zeigen die erwarteten Strukturen: Für die Gruppen „unbehandelt“ und „ POCl_3 “ wurden keine Ringstrukturen beobachtet. Nur bei der Position im Abstand von 5,96 % Abstand vom Seed tritt in der „ POCl_3 “-Gruppe eine leichte Ringstruktur auf. Dies passt aber zu den mittels QSSPC gemessenen Lebensdauern, bei denen die ersten zwei Messpunkte dieser Gruppe im Kristall minimal geringere Lebensdauern aufweisen als die Proben bei 20 % Abstand vom Seed. Für die beiden anderen Gruppen treten deutliche Ringstrukturen auf. Hier spiegelt sich auch in den PL-Bildern das Ergebnis der Lebensdauermessungen wieder, da für die Proben mit sequentieller Diffusion auch bei 63,2 % Abstand vom Seed noch Ringe beobachtet wurden. In den PL-Bildern der Referenzmaterialien sind im Gegensatz zum n-Typ UMG-Silicium keine Ringe beobachtet worden.

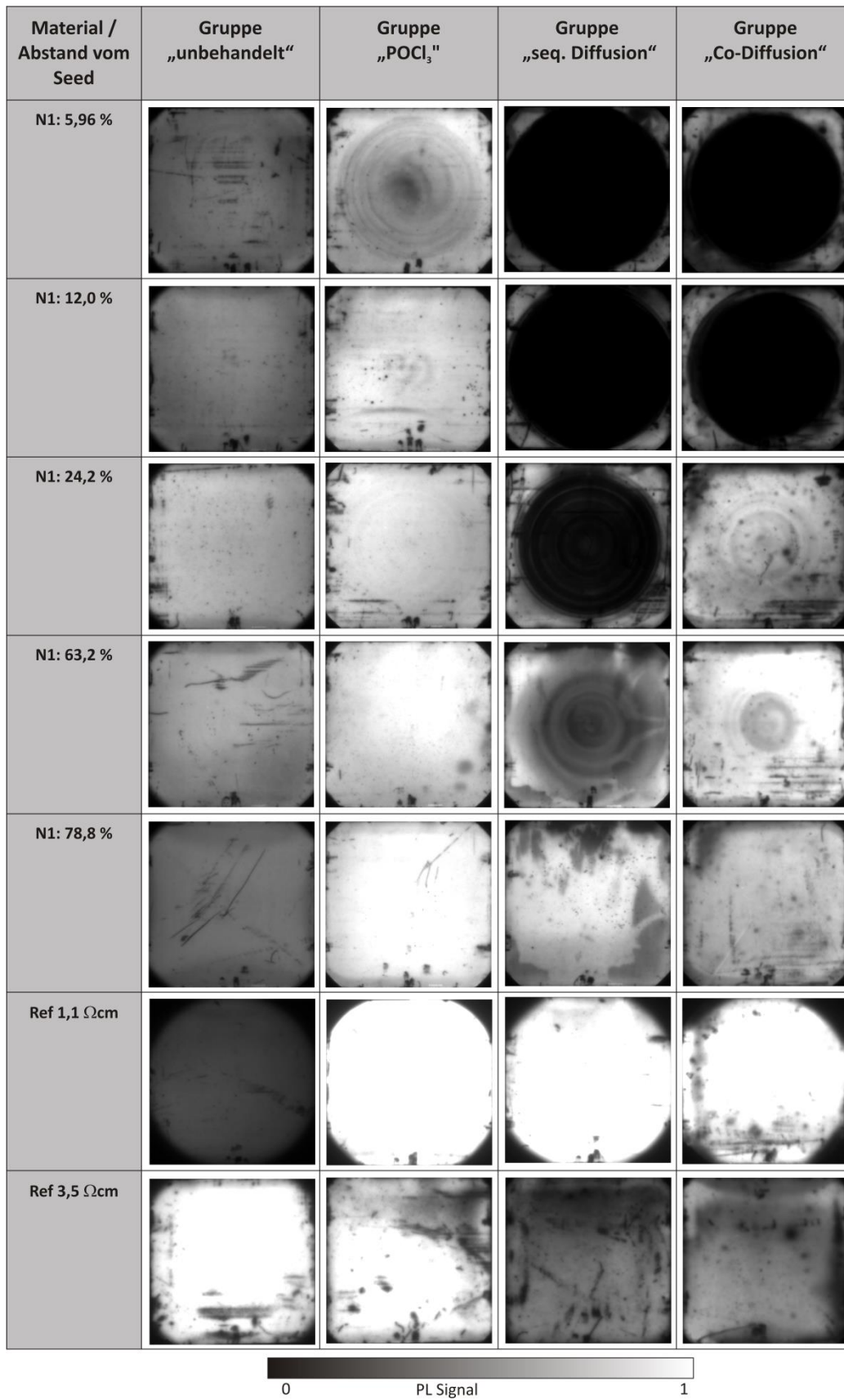


Abbildung 7-7: PL-Bildern von je einem repräsentativem Wafer pro Prozessgruppe für fünf Positionen des Kristalls N1 und beide Referenzmaterialien. Die PL-Bilder einer Position sind jeweils gleich skaliert.

Der Vergleich der Temperaturprofile aus Abbildung 7-4 zeigt, dass die Proben, die die sequentielle Diffusion erhalten haben, die längste Zeit einer hohen Temperatur ausgesetzt waren. Dies erklärt auch, warum bei dieser Gruppe die Ausprägung der Sauerstoffpräzipitate am stärksten ist. Nicht nur die Ausdehnung der Sauerstoffpräzipitate über den Wafer ist für diese Gruppe am größten, sondern auch bei 63 % Abstand vom Seed treten noch Sauerstoffpräzipitate auf, die die Lebensdauer verringern. Für die Gruppen „POCl₃“ und „Co-Diffusion“ ist die Gesamtdauer der Hochtemperaturprozesse zwar vergleichbar, aber der Prozess der „Co-Diffusions“-Gruppe wird bei wesentlich höheren Temperaturen durchgeführt. Der Unterschied der Temperatur wird in der Bildung der Sauerstoffpräzipitate deutlich. Während nur die vorderste Kristallposition der „POCl₃“-Gruppe ganz leichte Ringstrukturen aufweist, zeigen die PL-Bilder der Proben der „Co-Diffusions“-Gruppe bis zur Kristallmitte noch Ringstrukturen, deren Ausprägung aber geringer ist als die der Gruppe mit sequentieller Diffusion. Die höhere Temperatur beim Diffusionsschritt der „Co-Diffusions“-Gruppe im Vergleich zur „POCl₃“-Gruppe sorgt für eine höhere Diffusionsgeschwindigkeit, eine verstärkte Nukleation von Sauerstoffpräzipitaten und die Bildung von „vacancy-oxygen species (O₂V)“ [86].

7.3 Zusammenfassung

Im ersten Teil dieses Kapitels konnte anhand des Materials des p-Typ UMG-Kristalls P1 gezeigt werden, dass mittels Phosphorgettern (Diffusion mit POCl₃) das Wafervolumen erfolgreich von vorhandenen metallischen Verunreinigungen befreit werden kann, so dass die Gesamtrekombination reduziert und somit die Lebensdauer gesteigert wird. Außerdem reinigt eine beidseitige Diffusion mit POCl₃ das Wafervolumen viel besser als eine einseitige Diffusion, da die für die Verunreinigungen zurückzulegende Strecke während der Diffusion kürzer ist. Im degradierten Zustand ist jedoch für Cz-Silicium das Gettern nur im Tail relevant, wo die meisten Verunreinigungen in den Kristall eingebaut werden, da im restlichen Kristallbereich die Lebensdauer durch den BO-Komplex limitiert ist. Für die Verwendung von regenerierten Solarzellen sind beidseitige Diffusionen während der Solarzellenherstellung besser geeignet, da so die bestmögliche Lebensdauer im Material erzielt wird.

Im zweiten Teil dieses Kapitels wurden die negativen Auswirkungen von Hochtemperaturprozessen auf das Siliciumvolumen betrachtet, wobei der Schwerpunkt auf der Ausbildung von rekombinationsaktiven Sauerstoffpräzipitaten lag. Aufgrund der abnehmenden Sauerstoffkonzentration mit zunehmender Kristallposition werden die Sauerstoffpräzipitate bevorzugt im Seedbereich eines Cz-Kristalls ausgebildet. Diese Theorie konnte anhand der verschiedenen untersuchten Positionen des Kristalls N1 bestätigt werden. Die Analyse der Ausprägung der Sauerstoffpräzipitate mittels Lebensdauerermessung und PL-Bildern hat gezeigt, dass die

Bildung der Sauerstoffpräzitate nicht nur von einer überschrittenen Schwelltemperatur abhängt, sondern auch vom verwendeten Temperaturverlauf und der Prozesszeit. Hierbei zeigte sich, dass je länger ein Hochtemperaturprozess dauert und je höher die Plateautemperatur ist, sich mehr Sauerstoffpräzitate bilden können und dies auch in Bereichen mit niedriger Sauerstoffkonzentration, wo kürzere und kältere Prozesse zu keiner lebensdauerlimitierenden Ausbildung von Sauerstoffpräzipitaten führt.

8 Solarzellen aus alternativem Feedstock

In diesem Kapitel soll die Qualität von Silicium aus alternativen Feedstockherstellungsrouten mit der von Silicium aus der Siemensreinigung anhand von Solarzellen verglichen werden. Für diese Untersuchung wurden jeweils Wafer verwendet von Kristallen, die unter denselben Ziehbedingungen hergestellt worden sind, wobei einmal der alternative Feedstock und einmal der Siemensfeedstock verwendet wurde. Für den Vergleich wurden sowohl Al-BSF Solarzellen als auch PERC-TOPAS Solarzellen hergestellt²⁰, da diese aufgrund ihres Aufbaus sensibler auf Effekte im Wafervolumen reagieren. Im ersten Abschnitt dieses Kapitels werden die p-Typ Kristalle des Herstellers A miteinander verglichen, wobei der alternative Feedstock hier ein UMG-Feedstock ist und somit nicht mittels Gasphase gereinigt wurde. Anschließend werden die beiden Kristalle von Hersteller B miteinander verglichen, wobei der alternative Feedstock hierbei mittels des FBR-Verfahrens hergestellt wurde und somit zwei verschiedene Arten der Reinigung mittels Gasphase verglichen werden.

8.1 Vergleich von UMG-Feedstock mit Siemensfeedstock

Für den Vergleich des untersuchten UMG-Feedstocks mit Siemensfeedstock wurden Nachbarwafer von verschiedenen Positionen des Kristalls P1, Nachbarwafer aus dem Kristall P2 und ISE-eigenes unkompenziertes Referenzmaterial mit zwei verschiedenen Basiswiderständen ($\sim 1,9 \Omega\text{cm}$ und $5,8 \Omega\text{cm}$) verwendet. Für die Produktion der Al-BSF Solarzellen wurden Wafer bis einschließlich 80 % Abstand vom Seed und für die PERC Solarzellen Wafer bis einschließlich 73 % Abstand vom Seed des Kristalls P1 verwendet. Für die PERC Solarzellen wurden die Wafer aus dem hinteren Kristallbereich nicht genutzt, da dieses Zellkonzept für Silicium mit einem Basiswiderstand von $< 4 \Omega\text{cm}$ optimiert ist. Aus dem Kristall P2 wurden nur PERC Solarzellen hergestellt. Für die Al-BSF Solarzellen dienen daher die ISE-eigenen Materialien als Referenz.

Im Folgenden wird untersucht ob die im UMG-Feedstock enthaltenen Verunreinigungen sich bei einer Beimischung von 50 % UMG-Feedstock, wie im Kristall P1, auf die Leistung der Solarzellen auswirken. Da Al-BSF Solarzellen noch der aktuelle Standard in der Photovoltaik sind, muss ein alternativer Feedstock mit diesem Solarzellenkonzept eine vergleichbare Performance schaffen wie der Siemensfeedstock, um zurzeit insgesamt eine kostengünstigere Alternative darzustellen. Für die Zukunft ist es allerdings erforderlich, dass dieses Prinzip auch für Hocheffizienzkonzepte, wie das PERC-TOPAS Konzept, funktioniert. Aus diesem

²⁰ Die Solarzellen in diesem Kapitel wurden in Zusammenarbeit mit Johanna Schmidt hergestellt.

Grund wird überprüft ob die Konzentration der Verunreinigungen schon bei Al-BSF Solarzellen ins Gewicht fällt oder erst bei den sensitiveren PERC Solarzellen. Für beide Zellkonzepte, deren Details in Abschnitt 2.7.2 beschrieben sind, wurde eine Diffusion mit einem Zielemitter von $65 \Omega/\text{sq}$ durchgeführt, wobei aufgrund des Zellkonzeptes die PERC Solarzellen nur eine einseitige Diffusion bekommen, die, wie in Abschnitt 7.1 gezeigt, eine schlechtere Getereffizienz für metallische Verunreinigungen hat. Zusätzlich wurden noch einige PERC Solarzellen mit selektivem Emitter (SE) prozessiert, die eine einseitige Emitterdiffusion mit Zielschichtwiderstand von $90 \Omega/\text{sq}$ bekommen haben, der mit Hilfe eines Lasers selektiv unterhalb der später angebrachten Siebdruckvorderseitenkontakte auf $20\text{-}25 \Omega/\text{sq}$ dotiert wurde [132]. Mittels eines selektiven Emitters ist es möglich in den Zwischenfingerbereichen auf der Solarzellenvorderseite einen niedriger dotierten Emitter zu verwenden, der eine niedrigere Rekombination aufweist. Ausschließlich unterhalb der Finger und Busbars wird für den besseren Kontakt eine Hochdotierung erzeugt. Zunächst werden die Ergebnisse der Al-BSF Solarzellen und dann die der PERC Solarzellen im degradierten und getemperten Zustand diskutiert.

8.1.1 Vergleich von UMG- und Siemensfeedstock anhand von Al-BSF Solarzellen

Die Al-BSF Solarzellen wurden direkt nach Prozessende und auch nach vollständiger Degradation der Zellen IV gemessen. Durch geeignete Lagerung der Zellen zwischen dem Kontaktfuern und der IV-Messung und durch eine zeitlich möglichst schnelle Abfolge der einzelnen Prozesse entspricht die Messung direkt nach Prozessende nahezu einer Messung nach Tempern zur Deaktivierung des Bor-Sauerstoff-Komplexes. Der degradierte Zustand wurde durch Beleuchtung der Zellen für mindestens 36 Stunden mit einer Lichtintensität von 250 W/m^2 erzeugt. Im degradierten Zustand sind die IV-Parameter durch den Bor-Sauerstoff-Komplex limitiert, während die Messung direkt nach Prozessende die Limitierung der IV-Parameter aufgrund sonstiger Kristallverunreinigungen, Kristalldefekte und des verwendeten Zellprozesses widerspiegelt. Die wichtigsten IV-Parameter, wie Leerlaufspannung V_{OC} , Kurzschlussstromdichte J_{SC} , Füllfaktor FF und der Zellwirkungsgrad, sind für beide Zustände des Bor-Sauerstoff-Komplexes in Abbildung 8-1 in Abhängigkeit der Kristallposition des Kristalls P1 dargestellt, wobei die Werte nach Prozessende mit geschlossenen Symbolen und die des degradierten Zustandes mit offenen Symbolen dargestellt sind. Im linken Bereich der Graphen sind die Daten der unkompenzierten Siliciummaterialien abgebildet. Für jeden dargestellten IV-Parameter sind zusätzlich im jeweils unteren Graphen die relativen Differenzen aus der Messung nach Prozessende und der Messung im degradierten Zustand bezogen auf den Messwert nach Prozessende für jede Kristallposition dargestellt.

Im Modul werden die Zellen aktuell noch im degradierten Zustand verwendet, daher werden zunächst beide Feedstockarten in diesem Zustand miteinander verglichen. Zur Überprüfung, ob weitere Verunreinigungen oder Kristalldefekte das UMG-Silicium unabhängig vom Bor-Sauerstoff-Komplex limitieren, werden die Materialien anschließend auf Basis der Messungen nach Prozessende gegenübergestellt. Abschließend werden die Degradationseigenschaften beider Kristalle anhand der Differenzwerte beider Zustände des Bor-Sauerstoff-Komplexes miteinander verglichen.

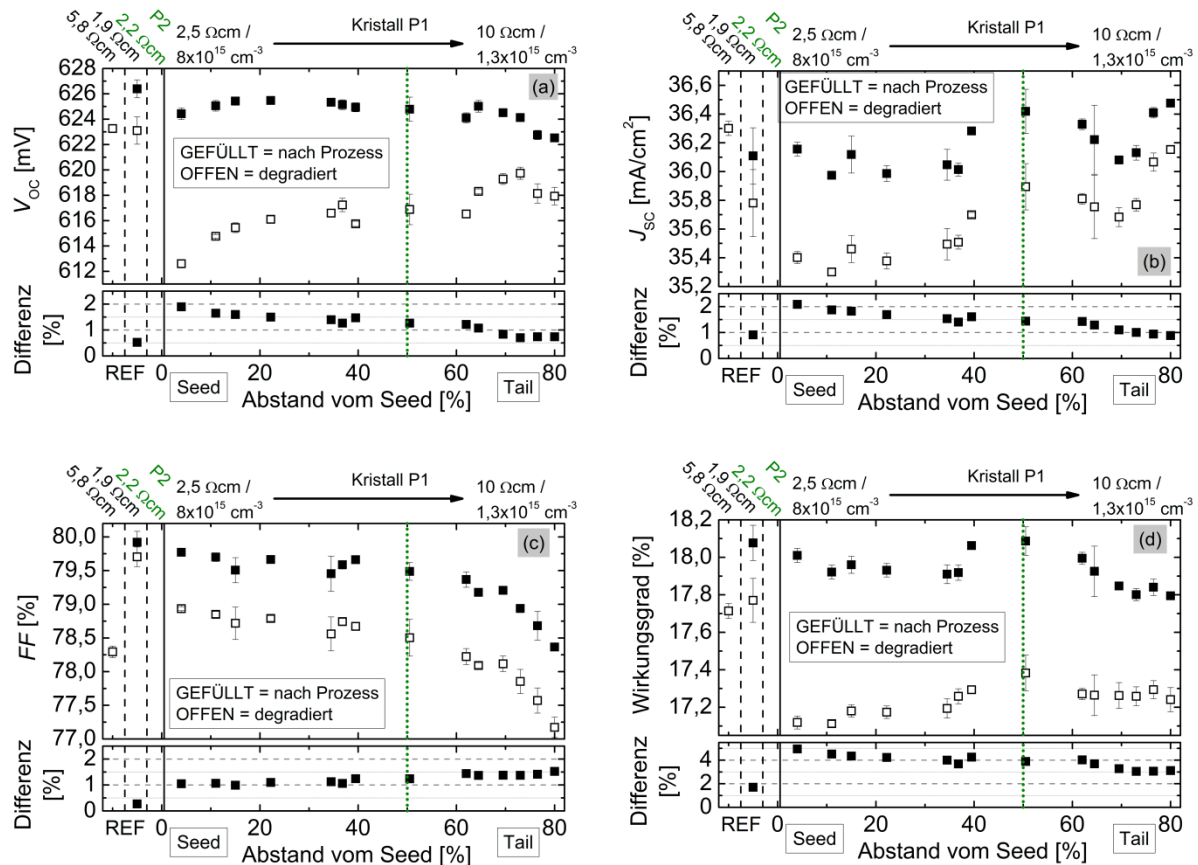


Abbildung 8-1: Mittelwerte und Standardabweichungen der Solarzellenparameter der Al-BSF Solarzellen über den Kristall P1 und des Referenzmaterials. (a) Leerlaufspannung V_{OC} , (b) Kurzschlussstromdichte J_{SC} , (c) Füllfaktor FF und (d) Wirkungsgrad. Jeweils im unteren Bereich eines Graphen ist die relative Differenz aus der Messung nach Prozessende und im degradierten Zustand bezogen auf den Wert nach Prozessende dargestellt.

8.1.1.1 Al-BSF Solarzellen im degradierten Zustand (offene Symbole)

Für den Kristall P1 wurden mit zunehmendem Abstand vom Seed höhere Werte für die Leerlaufspannung und den Kurzschlussstrom gemessen. Dieser Effekt basiert auf den abnehmenden Konzentrationen der Nettodotierstoff- und interstitiellen Sauerstoffkonzentration vom Seed zum Tail, wodurch schon in Abschnitt 7.1.2 ein Anstieg der Lebensdauer im degradierten Zustand mit zunehmender Kristallposition festgestellt wurde (s. Abbildung 7-2).

Für den Füllfaktor wurden in der ersten Kristallhälfte mehr oder weniger stabile Werte zwischen 78,5 % und 78,9 % gemessen. In der zweiten Kristallhälfte sinkt der Füllfaktor jedoch kontinuierlich ab bis auf einen Wert von 77,2 % bei 80 % Abstand vom Seed. Die Wafer von dieser Kristallposition stammen aus dem Kristallbereich kurz vor dem Dotierungsumschlag von p-Typ auf n-Typ. Durch den starken Anstieg des Basiswiderstandes in diesem Kristallbereich wird der Füllfaktor reduziert.

Durch die beobachteten gegenläufigen Trends von J_{SC} , V_{OC} und FF ist der resultierende Wirkungsgrad relativ stabil über den Kristall und schwankt zwischen 17,1 % und 17,3 %.

Der Vergleich des ISE-eigenen Referenzmaterials mit einem Basiswiderstand von 1,9 Ωcm mit dem Kristall P1 muss direkt am Seed durchgeführt werden, weil dort die Nettodotierstoffkonzentration beider Materialien vergleichbar ist. Aus dem Vergleich ist zu erkennen, dass J_{SC} , V_{OC} und FF und damit auch der Wirkungsgrad auf den Solarzellen des Kristalls P1 niedriger sind als auf dem Referenzmaterial. Aus den Lebensdauern des degradierten Zustandes in Abbildung 7-2 lässt sich der Unterschied in J_{SC} und V_{OC} erklären: Die Lebensdauer des Referenzmaterials ist im degradierten Zustand höher als die der entsprechenden Proben des Kristalls P1.

8.1.1.2 Al-BSF Solarzellen nach Prozessende (getemperter Zustand – geschlossene Symbole)

Im Gegensatz zum degradierten Zustand sind die Werte der Kurzschlussstromdichte und der Leerlaufspannung im getemperten Zustand relativ stabil über den Kristall P1. Für die Leerlaufspannung ergeben sich Werte zwischen 623 mV und 625 mV und für die Kurzschlussstromdichte Werte zwischen 36,0 mA/cm^2 und 36,5 mA/cm^2 . Die Stabilität der Werte über die komplette Kristalllänge kann dadurch erklärt werden, dass im getemperten Zustand die Lebensdauern am Seed schon zu groß sind, um die Zellperformance zu limitieren, obwohl auch im getemperten Zustand die Lebensdauer mit zunehmender Kristallposition ansteigt (s. Abbildung 7-3).

Die Abhängigkeit des Füllfaktors vom Basiswiderstand zeigt sich auch im getemperten Zustand, allerdings auf einem höheren Niveau, da sich durch die Deaktivierung des Bor-Sauerstoff-Komplexes die Injektionsabhängigkeit der Lebensdauer ändert [133].

Der Wirkungsgrad fällt, genau wie der Füllfaktor, in der zweiten Kristallhälfte leicht ab. Seine Werte liegen zwischen 17,8 % und 18,1 %.

Der Vergleich mit dem Referenzmaterial (1,9 Ωcm) ergibt, dass alle vier untersuchten Zellparameter vergleichbare Werte liefern. Somit kann davon ausgegangen werden, dass in dem Kristall P1 aufgrund des beigemischten UMG-Feedstocks keine weiteren Defekte vorhanden sind, die nicht auch im Standardsilicium aus reinem Siemensfeedstock enthalten sind.

8.1.1.3 Vergleich des Degradationsverhaltens beider Feedstockarten anhand von Al-BSF Solarzellen

Aufgrund der Aktivierung der Rekombinationseigenschaften des Bor-Sauerstoff-Komplexes verringern sich sowohl die Messwerte der Solarzellen des Kristalls P1 als auch die des Referenzmaterials. Im Kristall P1 wurde wie erwartet die größte Reduktion am Seed beobachtet mit abfallender Tendenz zum Tail, da sowohl die Nettodotierstoff- als auch die Sauerstoffkonzentration vom Seed zum Tail abnehmen. Wie die Differenzwerte in Abbildung 8-1 zeigen wurden im Vergleich jedoch stärkere Veränderungen in den Solarzellenparametern der Solarzellen des Kristalls P1 beobachtet als in den Solarzellen des Referenzmaterials. Wie in Abschnitt 6.1.1 gezeigt wurde, hängt die Konzentration des Bor-Sauerstoff-Komplexes linear von der Nettodotierstoffkonzentration und quadratisch von der Konzentration des interstitiellen Sauerstoffes ab. Da aber die Nettodotierstoffkonzentration des Referenzmaterials vergleichbar ist mit der der Solarzellen vom Seed des Kristalls P1, muss der beobachtete Unterschied eine Folge von unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen in den verwendeten Siliciumwafern sein. In den Wafern des Kristall P1 ist somit eine größere Konzentration an interstitiellen Sauerstoff vorhanden als in denen des Referenzmaterials.

Die Ursache für die höhere Sauerstoffkonzentration kann der Kristallziehprozess (inklusive Tiegelbeschichtung), die Position der Wafer im Kristall oder der verwendete Feedstock sein. Durch den Vergleich dieser zwei Materialien, die sich vielleicht sogar in allen drei dieser Punkte unterscheiden, kann keine Aussage darüber getroffen werden, ob die starke Degradation eine Folge des UMG-Feedstocks ist.

8.1.2 Vergleich von UMG- und Siemensfeedstock anhand von PERC-TOPAS Solarzellen

Direkt nach Prozessende und nach vollständiger Degradation wurden die IV-Parameter aller PERC-TOPAS Solarzellen mit und ohne selektiven Emitter vermessen. Der letzte Prozessschritt bei der Herstellung von PERC-TOPAS Solarzellen vor der IV-Messung ist ein Tempereschritt zur Aktivierung der Rückseitenpassivierung (s. Zellkonzept in Abschnitt 2.7.2.2). Da die Proben danach bis zur IV-Messung dunkel gelagert wurden ist sichergestellt, dass für diesen Zelltyp die Messung nach Prozessende einer Messung im getemperten Zustand des Bor-Sauerstoff-Komplexes entspricht. Zur Erzeugung des degradierten Zustandes wurden die Zellen, genau wie die Al-BSF Solarzellen, für mindestens 36 Stunden mit einer Lichtintensität von 250 W/m^2 beleuchtet. Aufgrund ihrer Rückseitenpassivierung sind die PERC Solarzellen wesentlich sensibler auf die Volumenlebensdauer als die Al-BSF Solarzellen. Daher sollten die Unterschiede zwischen beiden Zuständen bei diesem Zelltyp deutlicher zu Tage treten. In Abbildung 8-2 sind die wichtigsten IV-Parameter wie Leerlaufspannung V_{OC} , Kurzschlussstromdichte J_{SC} , Füllfaktor FF und der Zellwirkungsgrad für beide Zustände des Bor-

Sauerstoff-Komplexes in Abhängigkeit der Kristallposition sowohl für die PERC Solarzellen mit selektivem Emmitter (PERC-SE) als auch die ohne selektiven Emmitter (PERC) dargestellt, wobei die Werte nach Prozessende mit geschlossenen Symbolen und die des degradierten Zustandes mit offenen Symbolen dargestellt sind. Zusätzlich sind im jeweils unteren Graphen pro IV-Parameter noch die relativen Differenzen aus der Messung nach Prozessende und der Messung im degradierten Zustand bezogen auf den Messwert nach Prozessende für jede Kristallposition dargestellt.

Wie für die Al-BSF Solarzellen werden zunächst beide Kristalle im degradierten Zustand miteinander verglichen. Anschließend erfolgt der Vergleich beider Feedstockarten auf Basis der Messungen nach Prozessende und abschließend werden die Degradationseigenschaften beider Kristalle anhand der Differenzwerte beider Zustände des Bor-Sauerstoff-Komplexes miteinander verglichen. Die Werte der PERC Solarzellen sind dafür geeigneter als die der Al-BSF Solarzellen, aufgrund der besseren Messung des getemperten Zustandes des Bor-Sauerstoff-Komplexes, und sind somit ausschlaggebend für die endgültige Beurteilung dieses Aspektes.

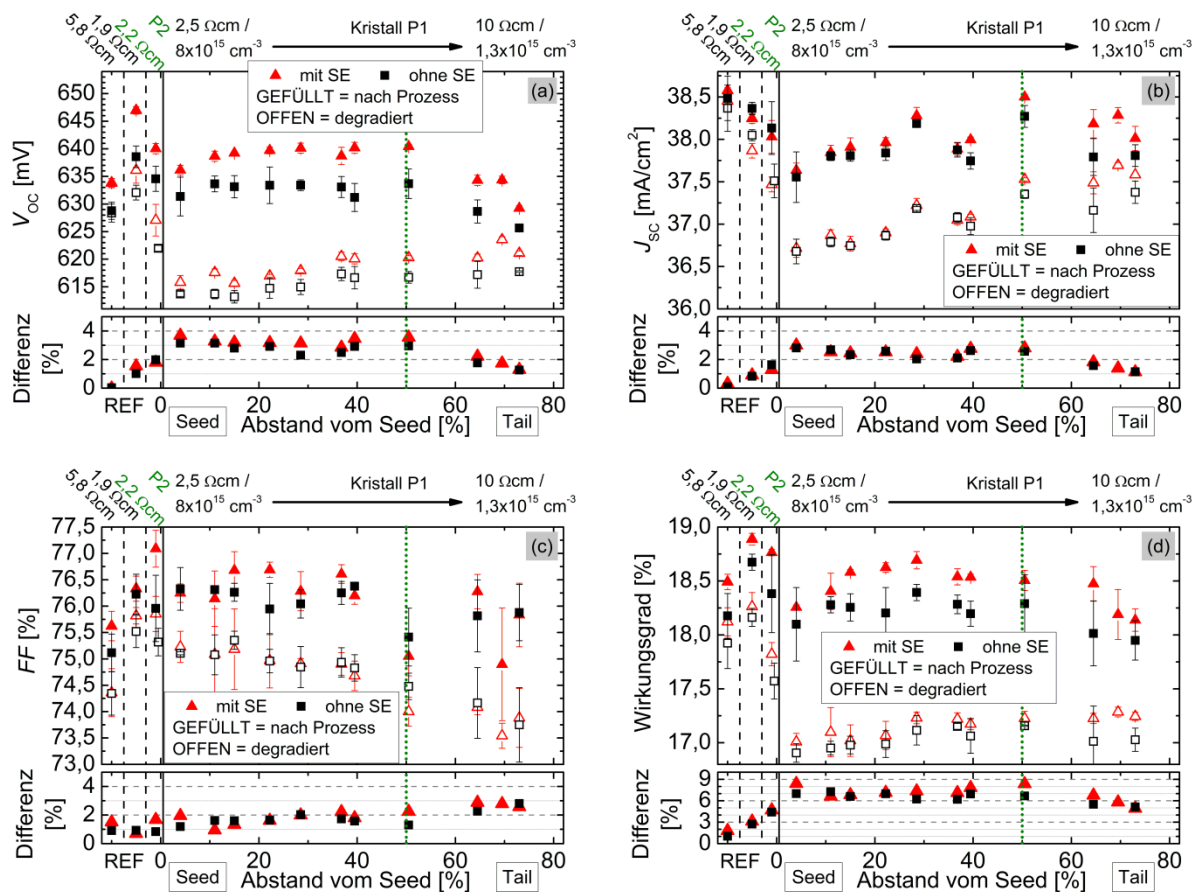


Abbildung 8-2: Mittelwerte und Standardabweichungen der Solarzellenparameter der PERC-TOPAS Solarzellen mit und ohne selektiven Emmitter über den Kristall P1 und des Referenzmaterials. (a) Leerlaufspannung V_{OC} , (b) Kurzschlussstromdichte J_{SC} , (c) Füllfaktor FF und (d) Wirkungsgrad. Jeweils im unteren Bereich eines Graphen ist die relative Differenz aus der Messung nach Prozessende und im degradierten Zustand bezogen auf den Wert nach Prozessende dargestellt.

8.1.2.1 PERC Solarzellen im degradierten Zustand (offene Symbole)

Genau wie für die Al-BSF Solarzellen steigen die Werte der Kurzschlussstromdichte und der Leerlaufspannung für beide PERC Solarzellenkonzepte über den Kristall P1 an. Im Vergleich zu den Al-BSF Solarzellen aus der vorangegangenen Untersuchung ergaben sich für die Leerlaufspannung ähnliche Werte. Die verringerte Rekombination aufgrund der Rückseitenpassivierung der PERC Solarzellen führt insgesamt trotzdem zu keiner höheren Leerlaufspannung, da die PERC Solarzellen durch das Zellkonzept sensibler auf die Volumenlebensdauer reagieren. Die leicht höheren Werte für die Leerlaufspannung der PERC-SE Solarzellen im Vergleich zu den PERC Solarzellen haben ihre Ursache in der niedrigeren Rekombination im Emitter, die sich durch niedrigere Werte für den J_{0e} im Bereich ohne Laserdotierung zeigt, und im niedrigeren $J_{0e,met}$ im Bereich der Metallisierung im Vergleich zu den Proben mit homogenem Emitter [103] (für weitere Details bezüglich selektiver Emitter siehe Referenz [132]).

Im Gegensatz zur Leerlaufspannung wurden für die Kurzschlussstromdichte in den PERC Solarzellen höhere Werte als in den Al-BSF Solarzellen gemessen. Zusätzlich sind die Werte der PERC-SE Solarzellen minimal höher als die der PERC Solarzellen. Die Ursache für diese Unterschiede liegt in der Quanteneffizienz. In Abbildung 8-3 sind die internen Quanteneffizienzen von drei Solarzellen mit einem Abstand von 50,5 % vom Seed des Kristalls P1 dargestellt, wobei die erste nach dem PERC-SE, die zweite nach dem PERC und die dritte nach dem Al-BSF Solarzellenkonzept hergestellt wurde.

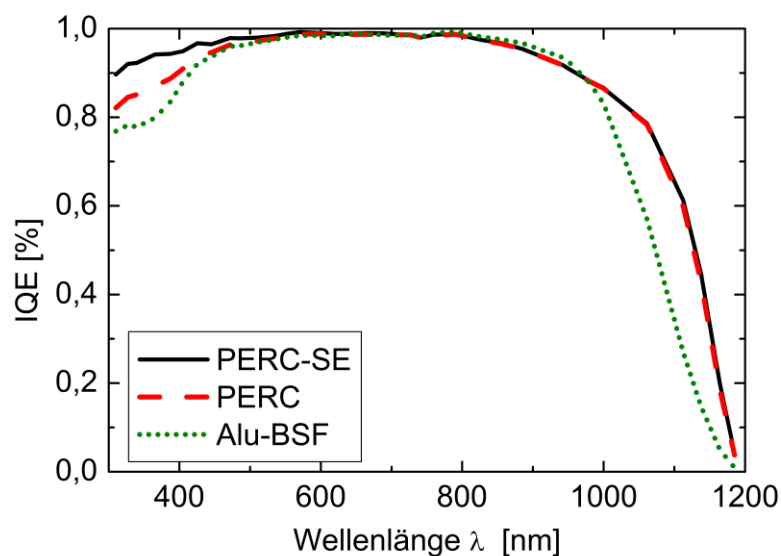


Abbildung 8-3: Interne Quanteneffizienz in Abhängigkeit der Wellenlänge λ für je eine Solarzelle von ca. 50,5 % Abstand vom Seed des Kristalls P1 hergestellt mit dem Al-BSF Prozess, dem PERC-TOPAS Prozess und dem PERC-TOPAS Prozess mit selektivem Emitter.

Sowohl im kurzwelligen als auch im langwelligen Bereich ist die Quanteneffizienz der Al-BSF Solarzelle schlechter als die beider PERC Solarzellen. Durch die Reinigung vor der Oxidation und die Nachoxidation des Emitters während des Oxidationsprozesses zur Rückseitenpassi-

vierung der PERC-Solarzelle wurde die Quanteneffizienz im kurzwelligen Bereich für die PERC-Solarzelle verbessert, obwohl der gleiche Diffusionsprozess wie bei der Al-BSF Solarzelle zur Emitterbildung verwendet wurde. Durch die Verwendung eines niedriger dotierten Grundemitters, der nur selektiv höher dotiert wurde, wurde die Quanteneffizienz der PERC-SE Solarzelle im kurzwelligen Bereich zusätzlich verbessert. Im langwelligen Bereich unterscheiden sich die Quanteneffizienzen beider PERC Solarzellen nicht, aber ihr Wert ist deutlich höher als der der unpassivierten Al-BSF Solarzelle.

Der Füllfaktor nimmt auch für die PERC Solarzellen vom Seed zum Tail des Kristalles P1 ab und ist aufgrund des lateral höheren Widerstands der Kontakte des LFC Prozesses im Vergleich zum vollflächigen Rückseitenkontakt der Al-BSF Solarzellen für beide PERC Solarzellengruppen reduziert.

Der resultierende Wirkungsgrad für die PERC- und die PERC-SE Solarzellen des Kristalls P1 ist vergleichbar zu den Werten, die auf den Al-BSF Solarzellen gemessen wurden. Die Verbesserungen in der Kurzschlussstromdichte wurden von der Verschlechterung des Füllfaktors kompensiert. Aufgrund der minimal höheren Werte für die Leerlaufspannung sind die PERC-SE Solarzellen aber insgesamt besser als die PERC Solarzellen ohne selektiven Emitter.

Der Vergleich des Referenzkristalls P2 mit einem Basiswiderstand von $2,2 \Omega\text{cm}$ mit dem Kristall P1 muss bei ca. 50 % Abstand vom Seed durchgeführt werden, weil dort die Nettodotierstoffkonzentration beider Materialien vergleichbar ist. Aus dem Vergleich ist zu erkennen, dass J_{SC} , V_{OC} und FF und damit auch der Wirkungsgrad auf allen PERC Solarzellen des Kristalls P1 niedriger sind als auf dem Referenzmaterial. Aus den Lebensdauern des degradierten Zustandes in Abbildung 7-2 lässt sich der Unterschied in J_{SC} und V_{OC} erklären: Die Lebensdauer des Referenzmaterials ist im degradierten Zustand höher als die der entsprechenden Proben des Kristalls P1.

8.1.2.2 PERC Solarzellen nach Prozessende (getemperter Zustand – geschlossene Symbole)

Im Gegensatz zum degradierten Zustand sind die Werte der Leerlaufspannung der PERC Solarzellen im getemperten Zustand relativ stabil über die ersten 50 % des Kristalls P1, werden dann aber aufgrund des ansteigenden Basiswiderstandes kleiner, weil in diesem Kristallbereich die Lebensdauer durch ihre hohen Werte nicht mehr die Leerlaufspannung limitiert. Für die PERC-SE Solarzellen wurde in der ersten Kristallhälfte ein leichter Anstieg in der Leerlaufspannung beobachtet, auf den der gleiche Abfall wie bei den PERC Solarzellen folgt. Insgesamt haben beide Typen PERC Solarzellen deutlich höhere Leerlaufspannungen als die Al-BSF Solarzellen, da die höhere Lebensdauer im getemperten Zustand durch das PERC-Konzept einen stärkeren Einfluss hat. Außerdem hat sich gezeigt, dass die geringere Rekombi-

bination im Emitter der PERC-SE Solarzellen für einen zusätzlichen Gewinn in der Leerlaufspannung sorgt.

Für die Kurzschlussstromdichte wurde wie im degradierten Zustand ein ansteigender Verlauf über den Kristall P1 beobachtet, der aufgrund der höheren Lebensdauern im getemperten Zustand auf einem höheren Niveau verläuft.

Die Abhängigkeit des Füllfaktors vom Basiswiderstand zeigt sich auch im getemperten Zustand, allerdings ist die Änderung über den Kristall geringer und die Werte liegen für beide PERC Solarzellenkonzepte auf einem höheren, miteinander vergleichbaren Niveau. Wie auch bei den Al-BSF Solarzellen ist dies eine Folge der geänderten Injektionsabhängigkeit der Lebensdauer durch die Deaktivierung des Bor-Sauerstoff-Komplexes.

Der Wirkungsgrad fällt genau wie die Leerlaufspannung in der zweiten Kristallhälfte leicht ab. Im getemperten Zustand sind die Wirkungsgrade je nach Kristallposition um 0,1-0,3 %_{absolut} für die PERC Solarzellen bzw. 0,3-0,6 %_{absolut} für die PERC-SE Solarzellen besser als die Wirkungsgrade der Al-BSF Solarzellen im getemperten Zustand.

Der Vergleich mit dem Referenzmaterial (2,2 Ωcm) ergibt, dass für die Leerlaufspannung und die Kurzschlussstromdichte auf den Solarzellen beider Feedstockarten vergleichbare Werte gemessen wurden. Somit kann davon ausgegangen werden, dass in dem Kristall P1 aufgrund des beigemischten UMG-Feedstocks keine weiteren Defekte vorhanden sind, die nicht auch im Standardsilicium aus reinem Siemensfeedstock enthalten sind.

Allerdings ist der Füllfaktor der Solarzellen des Kristalls P1 leicht reduziert, wodurch auch der resultierende Wirkungsgrad leicht niedriger ist als der des Referenzmaterials. Eine mögliche Ursache für diesen Unterschied liegt in der Wahl der Abstände für die LFC-Rückseitenkontakte. Diese wurden mit Hilfe desselben Simulationstools bestimmt wie für das Referenzmaterial. Wie diese Ergebnisse zeigen, ist eine Überarbeitung dieses Tools zur Berücksichtigung der speziellen Eigenschaften von kompensiertem Silicium, wie z.B. eine geringere Mobilität, notwendig.

8.1.2.3 Vergleich des Degradationsverhaltens beider Feedstockarten anhand von PERC Solarzellen

Sowohl die Messwerte der Solarzellen des Kristalls P1 als auch die des Referenzmaterials verringern sich durch die Degradation. Wie bei den Al-BSF Solarzellen wurde die größte Reduktion im Kristall P1 am Seed beobachtet mit abfallender Tendenz zum Tail. Die Degradation ist für die PERC Solarzellen ebenfalls auf den Solarzellen des Kristalls P1 größer als auf dem Referenzmaterial mit 2,2 Ωcm Basiswiderstand, wie aus den Differenzwerten in Abbildung 8-2 zu sehen ist.

Aufgrund der vergleichbaren Nettodotierstoffkonzentration des Referenzmaterials mit den Solarzellen von ca. 50 % Abstand vom Seed des Kristalls P1 muss der beobachtete Unter-

schied eine Folge von unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen in den verwendeten Siliciumwafern sein. In den Wafern dieser Position des Kristall P1 ist somit eine größere Konzentration an interstitiellem Sauerstoff vorhanden als in denen des Referenzmaterials. Wie in Abschnitt 8.1.1.3 erwähnt kann die Ursache für die höhere Sauerstoffkonzentration der Kristallziehprozess (inklusive Tiegelbeschichtung), die Position der Wafer im Kristall oder der verwendete Feedstock sein. Beide Kristalle wurden bei demselben Kristallhersteller produziert, daher ist es unwahrscheinlich, dass verschiedene Bedingungen beim Kristallziehprozess geherrscht haben oder dass eine andere Tiegelbeschichtung verwendet wurde. Somit bleiben die Position der Wafer im Kristall und der Feedstock als mögliche Ursache für die unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen übrig. Da die Position der Referenzwafer im Kristall nicht bekannt ist, kann die Ursache nicht endgültig bestimmt werden.

8.1.3 Zusammenfassung – Vergleich von UMG- und Siemensfeedstock

Anhand des Vergleiches von Al-BSF und PERC Solarzellen konnte untersucht werden, ob aktueller UMG-Feedstock im Vergleich zu Siemensfeedstock eine gute Alternative darstellt oder nicht.

Die Untersuchung ergab folgendes:

- (i) Im degradierten Zustand (mit aktivem Bor-Sauerstoff-Komplex) sind die Wafer ohne UMG-Feedstock besser für die Solarzellenfertigung geeignet.
- (ii) Im getemperten Zustand (mit inaktivem Bor-Sauerstoff-Komplex) sind UMG-Feedstock und Siemensfeedstock gleicher Nettodotierung gleich gut für die Solarzellenfertigung geeignet.
- (iii) Es wurden Spitzenwirkungsgrade von 17,4 % (P1) bzw. 17,8 % (Ref.) im degradierten Zustand und von 18,7 % (P1) bzw. 18,8 % (P2) im getemperten Zustand erreicht.

Für einen noch sensibleren Solarzellenprozess, der weniger durch den Prozess limitiert ist, kann es sein, dass doch noch Unterschiede zwischen dem UMG- und dem Siemensfeedstock im getemperten Zustand auftreten. Daher kann festgestellt werden, dass es für den angewendeten PERC-SE Solarzellenprozess bei gleicher Nettodotierung fast keinen Unterschied macht ob UMG-Feedstock zum Ausgangsmaterial beigemischt wurde oder nicht, sofern nur die Hintergrundverunreinigungen und Kristalldefekte betrachtet werden und nicht das Degradationsverhalten. Über den gesamten Kristall P1 zeigt sich jedoch, dass der Wirkungsgrad im getemperten Zustand für die PERC Solarzellen nicht stabil ist, da der hohe Basiswiderstand am Tail zu Verlusten führt. Daher sollte versucht werden den Basiswiderstand auf einen Bereich von 1,5-2,5 Ωcm für die PERC Solarzellenproduktion einzustellen.

Der Kristall aus UMG-Feedstock degradiert allerdings stärker als das Referenzmaterial. Für das Referenzmaterial war jedoch nur eine Position aus dem Kristall gegeben, deren genaue

Lage unbekannt war. Somit konnte nicht abschließend geklärt werden, ob die höhere Sauerstoffkonzentration eine Folge des UMG-Feedstocks oder der Kristallposition ist.

Die starke Degradation des UMG-Feedstocks führt aber aufgrund der hohen Sensitivität des PERC-Konzeptes auf die Lebensdauer im degradierten Zustand zu Wirkungsgraden, die vergleichbar sind mit denen von Al-BSF Solarzellen. Ohne die Anwendung eines Regenerationsprozesses zur dauerhaften Deaktivierung der Rekombinationseigenschaften des BO-Komplexes ist es für diesen UMG-Siliziumkristall wirtschaftlich nicht rentabel PERC Solarzellen zu bauen, da der Zellprozess aufgrund der zusätzlichen Prozessschritte teurer ist, aber der resultierende Wirkungsgrad vergleichbar ist zu dem von Al-BSF Solarzellen. Eine mögliche Lösung zur Vermeidung der erhöhten Sauerstoffkonzentration wäre die Herstellung von „Magnetic-Cz“ (MCz) [134, 135]. Bei der Herstellung von MCz werden während der Cz-Kristallisation ein oder mehrere Magnetfelder angelegt, wodurch der Einbau von Sauerstoff gesteuert werden kann. Allerdings ist dieser Ziehprozess aufgrund des zusätzlichen Magnetfeldes teurer und gegebenenfalls würde dann die Kostenersparnis aufgrund der günstigeren Feedstockproduktion komplett aufgebraucht.

8.2 Vergleich von FBR- und Siemensfeedstock

Wie anhand der Widerstandsdaten in Abschnitt 3.2 gezeigt, haben beide Kristalle P3 und P4 den gleichen Basiswiderstandsverlauf über den Kristall und somit die gleiche Dotierung. Da beide Feedstockvarianten über die Gasphase gereinigt werden (s. Abschnitt 2.1), sind im Feedstock selber keine Dotierstoffe mehr enthalten und die Dotierung erfolgte durch Zugabe von Dotierstoffen zur Schmelze. Im Folgenden wird untersucht ob im FBR-Feedstock andere Verunreinigungen enthalten sind, die sich schon bei einer Beimischung von 20 % FBR-Feedstock, wie im Kristall P3, auf die Leistung der Solarzellen auswirken. Außerdem wird überprüft ob die Konzentration der Verunreinigungen so groß ist, dass sie schon bei Al-BSF Solarzellen ins Gewicht fällt oder erst bei den sensitiveren PERC Solarzellen. Für beide Zellkonzepte, deren Details in Abschnitt 2.7.2 beschrieben sind, wurden die Solarzellen analog zu denen aus Abschnitt 8.1 hergestellt, genau wie die zusätzlich produzierten PERC Solarzellen mit selektivem Emitter (SE).

Im nächsten Abschnitt wird zunächst die Verteilung der Proben auf beide Zelltypen vorgestellt und anschließend die Ergebnisse der Al-BSF Solarzellen und dann die der PERC Solarzellen im degradierten und getemperten Zustand diskutiert.

8.2.1 Probenauswahl

Für diese Untersuchung waren vom Hersteller für jeden Kristall Nachbarwafer von fünf verschiedenen Positionen zur Verfügung gestellt worden (s. Abschnitt 3.2). Von jeder dieser Positionen wurden mindestens 20 Wafer zu PERC Solarzellen mit homogenem Emitter ver-

arbeitet, ungefähr drei zu PERC Solarzellen mit selektivem Emitter (SE) und von allen Positionen, außer denen bei ca. 80 % Abstand vom Seed, wurden drei bis acht Wafer zu Al-BSF Solarzellen (genaue Anzahl siehe Tabelle 8-1) prozessiert. Die Verteilung wurde so gewählt, da der Al-BSF Solarzellenprozess der wesentlich erprobtere Zellprozess von beiden ist und somit mit weniger prozessbedingtem Ausschuss gerechnet wurde. Zusätzlich wurden bei beiden Zellprozessen noch ISE-eigene Referenzwafer mit einem Basiswiderstand von 1,9 Ωcm bis 2,1 Ωcm mitprozessiert.

Tabelle 8-1: Verteilung der Wafer der verschiedenen Kristalle und Kristallpositionen auf die verwendeten Solarzellenkonzepte: Al-BSF, PERC und PERC-SE.

Zellkonzept	P3 Pos1	P3 Pos2	P3 Pos3	P3 Pos4	P3 Pos5	P4 Pos1	P4 Pos2	P4 Pos3	P4 Pos4	P4 Pos5	ISE- Ref
Al-BSF	8	6	3	---	7	8	5	3	---	8	21
PERC	20	21	36	25	20	20	21	22	25	20	10
PERC-SE	3	2	10	3	3	3	3	3	3	2	9

8.2.2 Vergleich von FBR- und Siemensfeedstock anhand von Al-BSF Solarzellen

Wie für die Al-BSF Solarzellen aus Abschnitt 8.1.1 wurden die IV-Parameter der hier betrachteten Al-BSF Solarzellen sowohl direkt nach Prozessende als auch nach vollständiger Degradation der Zellen vermessen. Nach dem Kontaktfeuern wurde ebenfalls versucht die Proben vor der IV-Messung möglichst dunkel zu lagern, so dass diese Messung mit einer Messung nach Tempern zur Entfernung der Rekombinationseigenschaften des Bor-Sauerstoff-Komplexes vergleichbar ist. Für die Einstellung des degradierten Zustandes, also mit aktivem Bor-Sauerstoff-Komplex, wurden die Zellen für mindestens 36 Stunden mit einer Lichtintensität von 250 W/m² beleuchtet. Während im degradierten Zustand die IV-Parameter aufgrund des Bor-Sauerstoff-Komplexes limitiert sind, spiegelt die Messung direkt nach Prozessende die Limitierung der IV-Parameter aufgrund sonstiger Kristallverunreinigungen, Kristalldefekte und des verwendeten Zellprozesses wider.

Die wichtigsten IV-Parameter sind für beide Zustände des Bor-Sauerstoff-Komplexes in Abbildung 8-4 in Abhängigkeit der Kristallposition dargestellt, wobei die Werte nach Prozessende mit offenen Symbolen und die des degradierten Zustandes mit geschlossenen Symbolen dargestellt sind. Zusätzlich sind im jeweils unteren Graphen pro IV-Parameter noch die relativen Differenzen aus der Messung nach Prozessende und der Messung im degradierten Zustand bezogen auf den Messwert nach Prozessende für jede Kristallposition dargestellt.

Analog zu Abschnitt 8.1.1 werden zunächst beide Kristalle im degradierten Zustand miteinander verglichen. Anschließend erfolgt der Vergleich beider Feedstockarten auf Basis der Messungen nach Prozessende und abschließend werden die Degradationseigenschaften beider Kristalle verglichen.

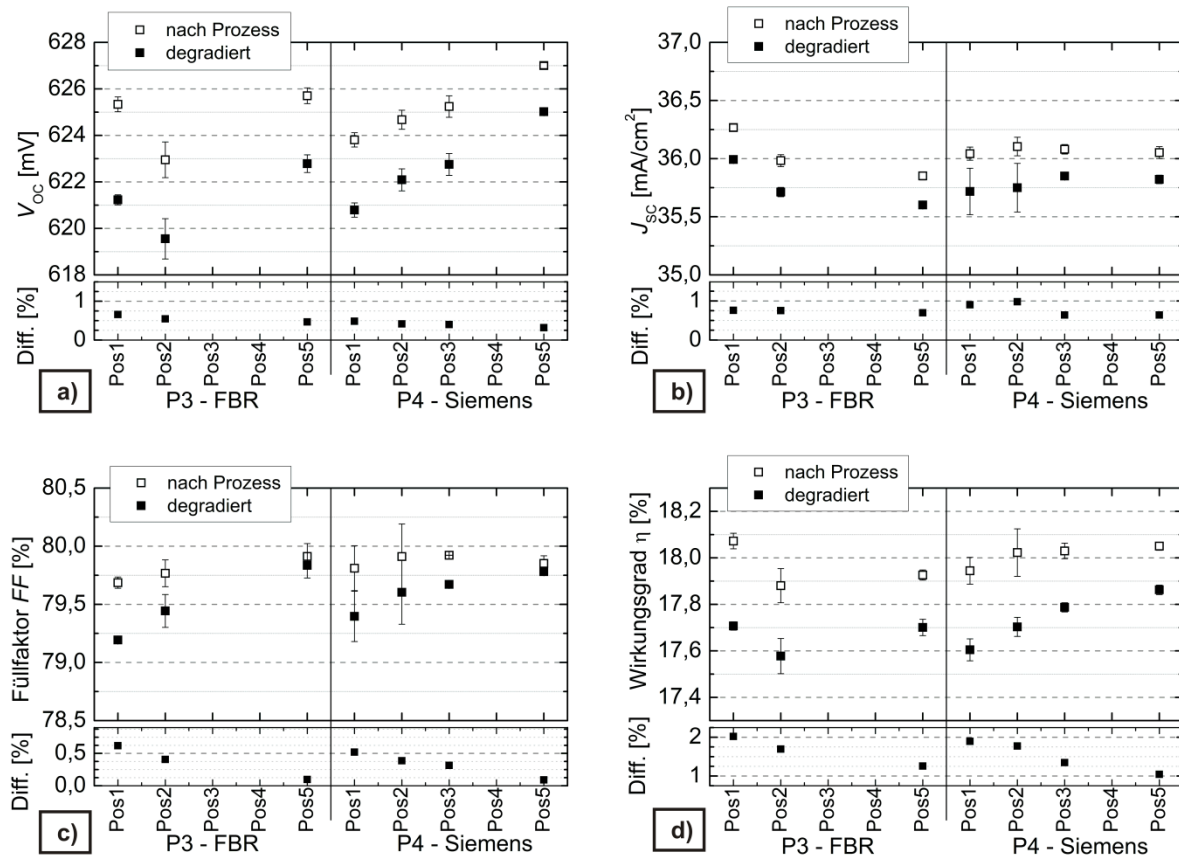


Abbildung 8-4: Mittelwerte und Standardabweichungen der Solarzellenparameter der Al-BSF Solarzellen für die einzelnen Positionen der Kristalle P3 und P4 aus FBR-Feedstock bzw. Siemensfeedstock. (a) Leerlaufspannung V_{OC} , (b) Kurzschlussstromdichte J_{SC} , (c) Füllfaktor FF und (d) Wirkungsgrad η . Jeweils im unteren Bereich eines Graphen ist die relative Differenz aus der Messung nach Prozessende und im degradierten Zustand bezogen auf den Wert nach Prozessende dargestellt.

8.2.2.1 Al-BSF Solarzellen im degradierten Zustand (geschlossene Symbole)

Kristall P3 – 20 % FBR-Feedstock

Aufgrund des stetig absinkenden Basiswiderstandes (s. Abbildung 3-3) vom Kristallanfang zum Kristallende, wodurch die Dotierstoffkonzentration stetig ansteigt, würde für den Verlauf der Leerlaufspannung in Abbildung 8-4a ein ansteigender Verlauf erwartet. Allerdings ist für diesen Kristall hier kein eindeutiger Trend erkennbar, da alle Proben der Position drei prozessbedingt aussortiert werden mussten. Allerdings, wie erwartet, weisen die Zellen der Position fünf den höchsten Wert auf.

Die Kurzschlussstromdichte in Abbildung 8-4b dagegen sinkt leicht von der vordersten Kristallposition zur letzten Kristallposition ab. Der beobachtete Abfall in der Kurzschluss-

stromdichte ist ein Zeichen dafür, dass die Lebensdauer im Kristall vom Seed zum Tail hin vermutlich absinkt. Ohne geeignete Lebensdauerproben, die aufgrund der kleinen Anzahl an Ausgangswafern nicht produziert werden konnten, ist es aber experimentell mit Hilfe von IQE-Messungen möglich Rückschlüsse auf die Lebensdauer zu ziehen. Da die IQE im Bereich langer Wellenlängen primär von der Volumenlebensdauer bestimmt wird, kann anhand der Kurven der verschiedenen Kristallpositionen in Abbildung 8-5 die Lebensdauer verglichen werden.

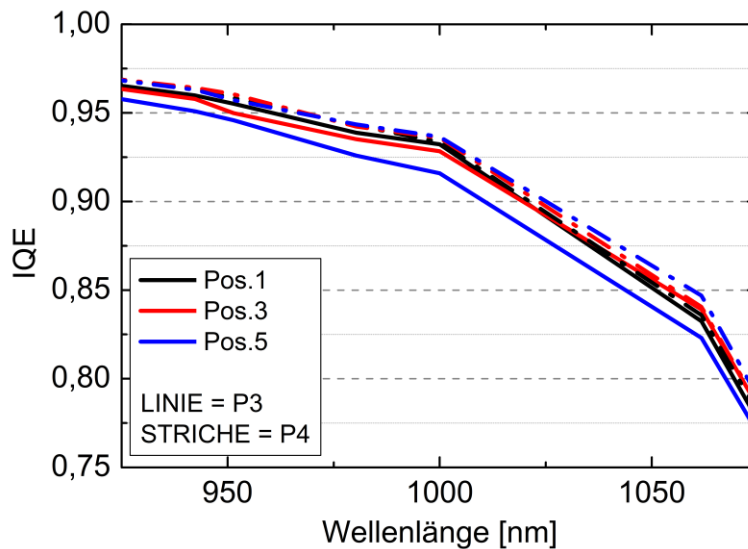


Abbildung 8-5: IQE-Kurven im langwelligen Bereich für je eine Solarzelle der Position 1, 3 und 5 der Kristalle P3 und P4.

Während die IQE-Kurven der Positionen eins und drei (schwarze bzw. rote durchgezogene Linie) in diesem Bereich einen nahezu identischen Verlauf haben, wodurch in der Graphik fast kein Unterschied zu erkennen ist, weicht die Kurve der Position fünf (blaue durchgezogene Linie) zu kleineren IQE-Werten hin ab und hat somit eine geringere Lebensdauer. Mit Hilfe des QSS-Modells (Version 5) von A. Cuevas, welches auf den Referenzen [136, 137] basiert, wurde die effektive Lebensdauer für die fünf Kristallpositionen berechnet ohne zellspezifische Anpassungen vorzunehmen. Nur die entsprechende Dotierung wurde für jede Kristallposition vorgegeben und die effektive Lebensdauer für zwei verschiedene Sauerstoffkonzentrationen pro Position bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 8-2 aufgeführt.

Tabelle 8-2: Mittels QSS-Modells bestimmte Lebensdauern für die verschiedenen Kristallpositionen.

Position	$[O_i]$	τ_{eff}	$[O_{i_2}]$	$\tau_{\text{eff_2}}$
1	$9,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	131 μs	$8,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	192 μs
2	$7,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	215 μs	$6,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	264 μs
3	$6,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	287 μs	$5,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	350 μs
4	$5,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	355 μs	$4,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	431 μs
5	$4,5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	291 μs	$4,0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$	374 μs

Aufgrund der vielen Annahmen entsprechen die in Tabelle 8-2 aufgeführten Lebensdauerwerte nicht den tatsächlichen Lebensdauern im Kristall, aber der Verlauf über den Kristall spiegelt den tatsächlichen Verlauf realistisch wider. Für die Positionen eins bis vier steigt die simulierte Lebensdauer kontinuierlich an, um dann für Position fünf durch die relativ starke Änderung in der Dotierung und die relativ geringe Änderung in der interstitiellen Sauerstoffkonzentration wieder geringer zu werden. Für den Kristall P3 spiegelt sich dieser Lebensdauerverlauf jedoch nicht in den Daten der Leerlaufspannung oder der Kurzschlussstromdichte wieder. Die Ursachen für diese Abweichung können die fehlenden Messpunkte an der dritten und vierten Kristallposition sein oder aber weitere Defekte, die nicht mit dem verwendeten Modell abgedeckt wurden.

Wie schon die Leerlaufspannung nimmt auch der Wert des Füllfaktors in Abbildung 8-4c mit zunehmender Kristallposition aufgrund des Anstiegs der Dotierstoffkonzentration zu. Dies führt insgesamt zu Zellwirkungsgraden in Abbildung 8-4d zwischen 17,6 % und 17,7 %, die relativ konstant über den gesamten Kristall sind. Dies zeigt, dass der Anstieg in V_{OC} und FF vom Abfall der Kurzschlussstromdichte kompensiert werden, wodurch der nahezu konstante Verlauf des Zellwirkungsgrades entsteht.

Kristall P4 – 100 % Siemensfeedstock

Da Al-BSF Solarzellen aus allen vier verwendeten Kristallpositionen zur Verfügung stehen ist es bei diesem Kristall leichter die Trends über den Kristall zu beobachten. Für die Leerlaufspannung und den Füllfaktor ergibt sich ein kontinuierlicher Anstieg der Werte, was beides aufgrund der vom Seed zum Tail hin ansteigenden Dotierstoffkonzentration erwartet wurde.

Im Gegensatz zum Kristall P3 wurden für diesen Kristall über die gesamte Kristalllänge relativ stabile Werte für die Kurzschlussstromdichte gemessen, wobei der niedrigste Wert am Seed gemessen wurde, so dass es ohne die Fehlerbalken, die die Standardabweichung repräsentieren, so aussieht als würde ein leichter Anstieg im J_{SC} vorliegen. Der Messwert der fünften Position ist vergleichbar mit dem der vierten Position. Diese Ergebnisse spiegeln den simu-

lierten Verlauf der Lebensdauer aus Tabelle 8-2 gut wider, wo für die fünfte Position sogar ein Abfall in der Lebensdauer vorhergesagt wurde.

Aufgrund dessen, dass im Kristall P4 die Kurzschlussstromdichte relativ konstant über den ganzen Kristall ist, folgt der Verlauf des resultierenden Zellwirkungsgrades den Verläufen von V_{OC} und FF und steigt somit von 17,6 % am Seed auf 17,9 % am Tail an.

Vergleich beider Kristalle

Wie in Abbildung 3-3 zu sehen ist, haben beide Kristalle nach der Entfernung der thermischen Donatoren einen vergleichbaren Verlauf des Basiswiderstandes und somit auch der Dotierstoffkonzentration. Aus diesem Grund sollte der Einfluss der Dotierstoffkonzentration auf den Verlauf der Leerlaufspannung und des Füllfaktors in beiden Kristallen vergleichbar sein. Während dies für den Füllfaktor auch der Fall ist bis auf leicht niedrigere Werte an den Positionen eins und drei des Kristalls P3, zeigen sich größere Abweichungen bei der Leerlaufspannung. Während an der Position eins die Werte beider Kristalle vergleichbar sind, weist die Leerlaufspannung des Kristalls P4 eine größere Steigung auf, wodurch am Kristallende um 2 mV höhere Werte für die Leerlaufspannung in Kristall P4 gemessen wurden. Für die Kurzschlussstromdichte wurden außer an der vordersten Kristallposition höhere Werte im Kristall P4 als im Kristall P3 gemessen. Die Unterschiede in der Leerlaufspannung und der Kurzschlussstromdichte lassen vermuten, dass der Kristall P4 im degradierten Zustand höhere Lebensdauern hat als der Kristall P3. Diese Vermutung wurde durch einen Vergleich der IQE-Kurven in Abbildung 8-5 bestätigt, wobei die Unterschiede für die Kristallpositionen 1 und 3 minimal sind. Insgesamt ist an der vordersten Kristallposition der Wirkungsgrad für den Kristall P3 höher, während für den restlichen Kristall die Werte dieses Kristalls niedriger sind. Der Wirkungsgrad ist im Kristall P4 um 0,1 % bis 0,2 %_{absolut} höher, wodurch dieser basierend auf den Daten der Al-BSF Solarzellen im degradierten Zustand für die Zellproduktion besser geeignet wäre.

8.2.2.2 Al-BSF Solarzellen nach Prozessende (getemperter Zustand – offene Symbole)

Kristall P3 – 20 % FBR-Feedstock

Die beobachteten Trends im degradierten Zustand finden sich für alle betrachteten IV-Parameter auch bei den Messungen nach Prozessende wieder. Wie erwartet wurden für die einzelnen Parameter höhere Werte gemessen, da die Rekombination aufgrund des Bor-Sauerstoff-Komplexes inaktiv ist. Die Werte der Leerlaufspannung der ersten und letzten Kristallposition liegen wesentlich näher beieinander als im degradierten Zustand, was auf einen Unterschied im Degradationsverhalten der einzelnen Positionen hinweist (s. Abschnitt 8.2.2.3), und der Füllfaktor weist eine geringere Steigung auf. Insgesamt ist der resul-

tierende Wirkungsgrad somit wieder relativ konstant über den Kristall und schwankt zwischen 17,9 % und 18,1 %.

Kristall P4 – 100 % Siemensfeedstock

Auch für diesen Kristall ergeben sich bei den Messungen nach Prozessende die gleichen Trends wie bei der Messung nach Degradation, obwohl für einige Parameter, als Folge des über den Kristall inhomogen ausgeprägten Bor-Sauerstoff-Komplexes (s. Abschnitt 8.2.2.3), leicht unterschiedliche Steigungen im Vergleich zum degradierten Zustand gemessen werden. Der resultierende Zellwirkungsgrad steigt von Seed zum Tail auch nur geringfügig von 17,9 % auf 18,1 % an.

Vergleich beider Kristalle

Wie auch im degradierten Zustand weisen die Leerlaufspannung und die Kurzschlussstromdichte des Kristalls P4, hergestellt aus reinem Siemensfeedstock, höhere Werte auf als die des Mischkristalls P3. Eine kleine Unsicherheit bleibt jedoch bei den Werten direkt nach Prozessende, da die genauen Lichtmengen pro Zelle unbekannt sind. Da aber die Stehzeiten aller Al-BSF Solarzellen absolut identisch waren, sollte das keinen großen Unterschied in der Bewertung der beiden Materialien machen, vor allem da die Unterschiede im Wirkungsgrad der beiden Kristalle über den gesamten Kristall gesehen eher klein sind, da die Position eins des Kristalls P3 so einen guten Wirkungsgrad liefert. Der beobachtete Unterschied in den Zellparametern im getemperten Zustand lässt daher vermuten, dass im Kristall P3 noch weitere Defekte vorliegen müssen, die die Solarzellenperformance limitieren als nur der Bor-Sauerstoff-Komplex. Außer für die erste Kristallposition ist somit der Kristall P4 leicht besser für die Solarzellenproduktion auch im Hinblick auf Hintergrundverunreinigungen und Kristalldefekte geeignet.

8.2.2.3 Vergleich des Degradationsverhaltens beider Feedstockarten anhand von Al-BSF Solarzellen

Anhand der relativen Differenzen, die unterhalb jedes Graphen der einzelnen Parameter dargestellt sind, lässt sich das Degradationsverhalten der beiden Kristalle gut miteinander vergleichen. Während im Seedbereich der Kristall P3 bis auf bei der Kurzschlussstromdichte eine größere Änderung der IV-Parameter aufgrund der Degradation aufweist, ist die Änderung im Tail-Bereich der Kristalle miteinander vergleichbar. Daraus resultiert für die Änderung des Wirkungsgrades, dass diese für die Al-BSF Solarzellen über den gesamten Kristall vergleichbar ist, mit einer minimal größeren Änderung im Kristall P3. Insgesamt degradieren beide Kristalle, wie aufgrund der Verteilung von Bor und vor allem Sauerstoff erwartet, im Seedbereich stärker als im Tail.

8.2.3 Vergleich von FBR- und Siemensfeedstock anhand von PERC-TOPAS Solarzellen

Wie in Abschnitt 8.1.2 beschrieben ist der letzte Prozessschritt bei der Herstellung von PERC-TOPAS Solarzellen ein Tempersschritt, so dass die IV-Messung nach dem letzten Prozessschritt einer Messung im getemperten Zustand entspricht, sofern die Solarzellen zwischen dem Temperprozess und der Messung dunkel gelagert wurden, was bei den untersuchten Zellen beachtet wurde. Die Degradation wurde analog zu den Al-BSF Solarzellen aus dem Abschnitt 8.2.2 durchgeführt. Aufgrund der höheren Sensibilität der PERC Solarzellen auf die Volumenlebensdauer sollten die Unterschiede zwischen den Zuständen des Bor-Sauerstoff-Komplexes für dieses Material ebenfalls deutlicher zu beobachten sein, wie schon für das UMG-Silicium aus Abschnitt 8.1. Außerdem wurden für die Herstellung der PERC Solarzellen alle verfügbaren Kristallpositionen verwendet, so dass Trends über den Kristall leichter zu erkennen sein sollten. Die Leerlaufspannung V_{OC} , die Kurzschlussstromdichte J_{SC} , der Füllfaktor FF und der Zellwirkungsgrad sind für beide Zustände des Bor-Sauerstoff-Komplexes in Abbildung 8-6 in Abhängigkeit der Kristallposition für beide Typen an PERC Solarzellen dargestellt, wobei die Werte nach Prozessende mit offenen Symbolen und die des degradierten Zustandes mit geschlossenen Symbolen dargestellt sind. Die relativen Differenzen der einzelnen IV-Parameter sind erneut in den jeweils unteren Graphen angegeben. Die Analyse erfolgt analog zu der der Al-BSF Solarzellen.

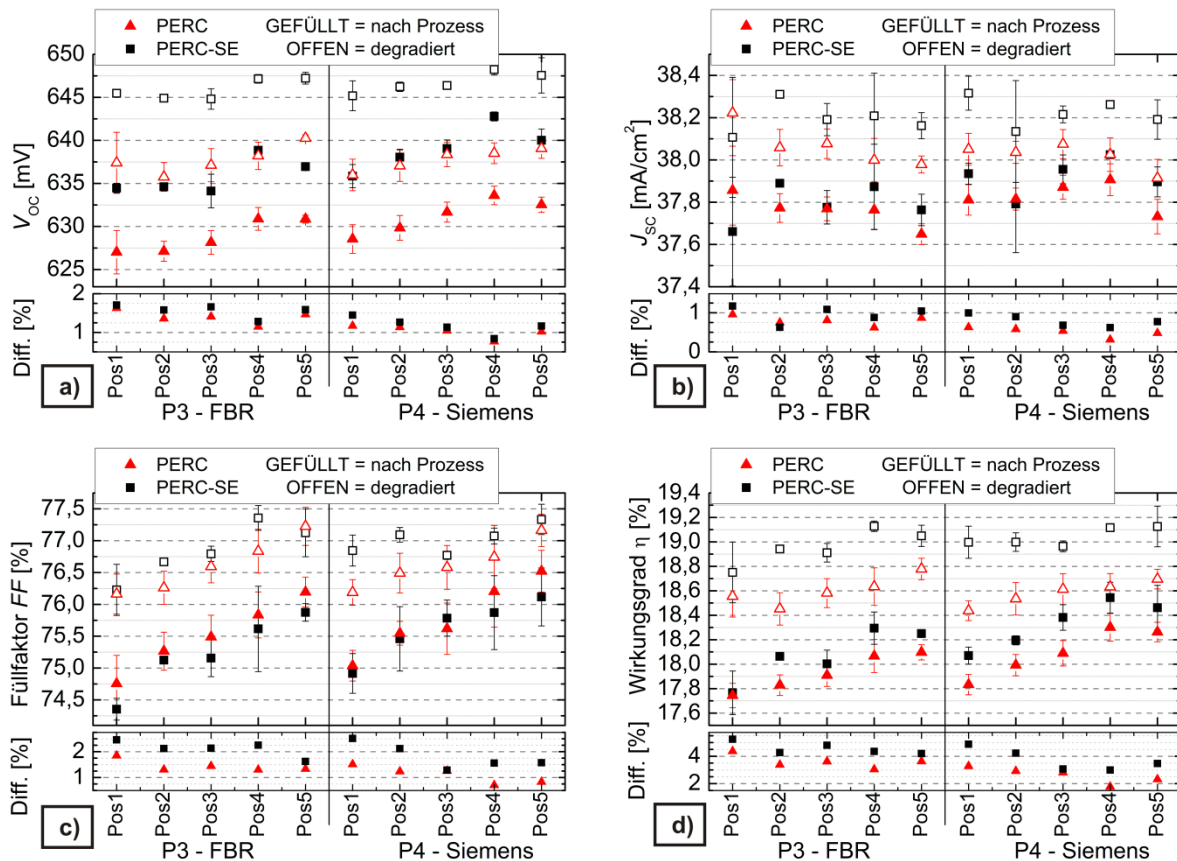


Abbildung 8-6: Mittelwerte und Standardabweichungen der Solarzellenparameter der PERC-TOPAS Solarzellen ohne selektiven Emittor (rot) und mit selektivem Emittor (schwarz) für die einzelnen Positionen der Kristalle P3 und P4 aus FBR-Feedstock bzw. Siemensfeedstock. (a) Leerlaufspannung V_{oc} , (b) Kurzschlussstromdichte J_{sc} , (c) Füllfaktor FF und (d) Wirkungsgrad. Jeweils im unteren Bereich eines Graphen ist die relative Differenz aus der Messung nach Prozessende und im degradierten Zustand bezogen auf den Wert nach Prozessende dargestellt.

8.2.3.1 PERC Solarzellen im degradierten Zustand (geschlossene Symbole)

Kristall P3 – 20 % FBR-Feedstock

Die Leerlaufspannung der PERC Solarzellen steigt vom Seed zum Tail an, wobei die Positionen vier und fünf vergleichbare Werte aufweisen. Da die Dotierung aber von der vierten zur fünften Position leicht ansteigt und es keine Unterschiede in der Herstellung der Solarzellen beider Positionen gibt, muss ein Unterschied in der zugrundeliegenden Volumenlebensdauer vorliegen. Auch von den PERC-SE Solarzellen steigt die Leerlaufspannung von der ersten bis zur vierten Position an, aber die Position fünf weist hier eine niedrigere Leerlaufspannung als die der vierten Position auf. Die um ca. 7,5 mV höheren Werte für die Leerlaufspannung aufgrund des selektiven Emitters sind, wie schon bei den PERC Solarzellen des UMG-Siliciums in Abschnitt 8.1.2, eine Folge der niedrigeren J_{0e} -Werte.

Die Kurzschlussstromdichte der PERC Solarzellen wird vom Kristallanfang zum Kristallende hin immer niedriger, genau wie bei den Al-BSF Solarzellen. Im Gegensatz dazu schwanken die Werte der Kurzschlussstromdichte der PERC-SE Solarzellen auf einem zu den PERC Solarzel-

len vergleichbaren Niveau, wobei nur für die vorderste Kristallposition kleinere Werte als für die PERC Solarzellen gemessen wurden. Die geringe Probenanzahl von meist nur 2-3 PERC-SE Solarzellen pro Kristallposition im Vergleich zu den vielen PERC Solarzellen pro Kristallposition ist vermutlich die Ursache für den nicht-kontinuierlichen Verlauf und die großen Schwankungen bei der Kurzschlussstromdichte der PERC-SE Solarzellen, da sich dann kleine Unterschiede in der Qualität der Kontaktierung nicht mehr herausmitteln. Trotzdem ist für drei Positionen die Kurzschlussstromdichte aufgrund des selektiven Emitters angestiegen, wenn auch nur um den sehr geringen Wert von $0,1 \text{ mA/cm}^2$. Die Ursache für diesen leichten Anstieg liegt in der besseren Quanteneffizienz des niedrigdotierten Basisemitters, der für den selektiven Emitterprozess verwendet wurde, wie es in Abbildung 8-3 für die Solarzellen des UMG-Feedstocks gezeigt wurde.

Aufgrund des lateral höheren Widerstands der Kontakte des LFC-Prozesses im Vergleich zum vollflächigen Rückseitenkontakt der Al-BSF Solarzellen ist der Füllfaktor für beide PERC Solarzellengruppen reduziert. Der beobachtete ansteigende Trend vom Seed zum Tail des Kristalls bleibt aber erhalten. Die PERC-SE Solarzellen weisen jedoch einen leicht geringeren Füllfaktor auf als die PERC Solarzellen. Dieser Unterschied kann mit Hilfe der IV-Kennlinie von je einer Solarzelle pro PERC-Konzept erklärt werden, unter der Voraussetzung, dass die verwendeten Siliciumwafer vergleichbar sind. Daher wurden die Solarzellen von zwei ursprünglichen Nachbarwafern aus der dritten Position des FBR-Kristalls ausgewählt, deren Kennlinien in Abbildung 8-7 mit durchgezogenen Linien dargestellt sind. Zum einen sind anhand der x- bzw. y-Achsenabschnitte die schon angesprochenen Unterschiede in V_{OC} und J_{SC} zu erkennen und zum anderen wird deutlich, dass die Kennlinie der PERC-Solarzelle (schwarz) bei niedrigeren Spannungswerten verläuft als die der PERC-SE Solarzelle. Da angenommen werden kann, dass die degradierte Volumenlebensdauer beider Solarzellen relativ gleich ist und dass diese, wie bei einer Limitierung aufgrund des BO-Komplexes üblich, mit zunehmender Injektionsdichte größer wird [133], kann der unterschiedliche Verlauf der beiden Kennlinien ab 470 mV darauf zurückgeführt werden, dass die PERC-SE Solarzelle noch sensibler auf die Volumenlebensdauer ist als die PERC-Solarzelle und somit höhere Spannungswerte erreicht werden. Da sich der Füllfaktor, wie in Gleichung (2-27) beschrieben, aus dem Quotienten der Leistung P_{mpp} am „Maximum Power Point“ und dem Produkt von V_{OC} und J_{SC} berechnet, ist der resultierende FF der PERC-Solarzelle im degradierten Zustand größer als der der PERC-SE Solarzelle, weil das ΔV_{OC} der Solarzellen größer ist als der Unterschied in der Leistung ΔP .

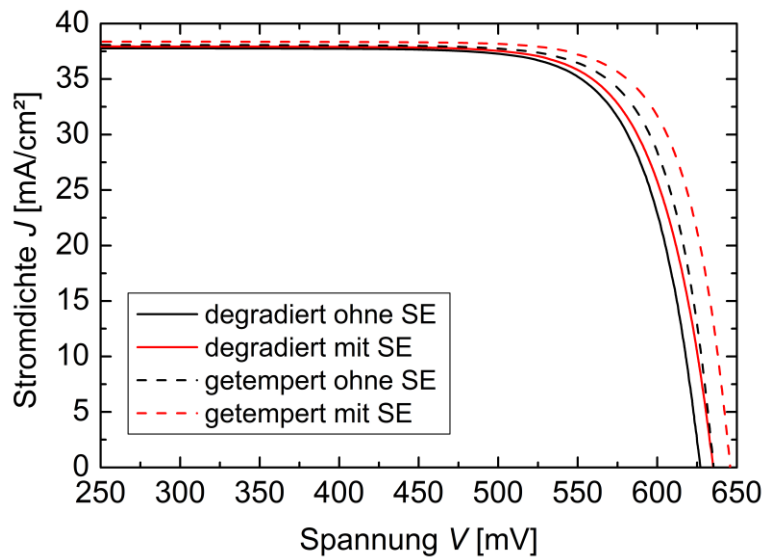


Abbildung 8-7: Kennlinien im degradierten Zustand (durchgezogene Linien) und nach Prozessende (gestrichelte Linien) von einer PERC-Solarzelle (schwarz) und einer PERC-SE Solarzelle (rot), die aus 2 Nachbarwafern hergestellt wurden.

Der resultierende Wirkungsgrad ist aufgrund der wesentlich höheren V_{OC} -Werte der PERC-SE Solarzellen für diese höher als für die PERC Solarzellen. Für beide Solarzellenkonzepte steigen die Werte des Wirkungsgrades vom Seed zum Tail an. Obwohl die Leerlaufspannung und die Kurzschlussstromdichte beider PERC Solarzellenkonzepte um einiges höher sind ($\Delta V_{OC} > 7 \text{ mV}$, ΔJ_{SC} ungefähr 1 mA/cm^2) als bei den Al-BSF Solarzellen des vorangegangenen Abschnitts 8.2.2.1, ist der resultierende Wirkungsgrad im degradierten Zustand aufgrund des wesentlich geringeren Füllfaktors ($\Delta FF > 4 \%$) der PERC Solarzellen an der besten Kristallposition nur um $0,4 \%$ absolut höher und an der schlechtesten Kristallposition (am Seed) sogar nahezu identisch.

Kristall P4 – 100 % Siemensfeedstock

Wie aufgrund der vergleichbaren Dotierung beider Kristalle nicht anders erwartet, ergeben sich für die PERC Solarzellen des Kristalls P4 in etwa die gleichen Trends über den Kristall, allerdings sind, wie schon bei den Al-BSF Solarzellen in Abschnitt 8.2.2 beobachtet, die Werte der einzelnen Solarzellenparameter für diesen Kristall höher als für den Kristall P3.

Die Leerlaufspannung steigt für beide Typen an PERC Solarzellen von der Position eins bis zur Position vier an. Während der V_{OC} -Wert für die PERC Solarzellen an der fünften Position auf diesem Niveau bleibt, sinkt er für die PERC-SE Solarzellen an der fünften Position um $2,5 \text{ mV}$ ab, wie auch beim Kristall P3.

Für die PERC Solarzellen wird die Kurzschlussstromdichte über den Kristall geringfügig kleiner, während für die PERC-SE Solarzellen der J_{SC} -Wert über den Kristall schwankt. Wie erwartet steigt der Füllfaktor beider Solarzellentypen über den Kristall an. Daraus ergibt sich aufgrund der höheren Leerlaufspannungen auch für dieses Material ein höherer Wirkungsgrad

von 18,1-18,5 % für die PERC-SE Solarzellen im Vergleich zu den PERC Solarzellen, die einen Wirkungsgrad von 17,8-18,3 % aufweisen.

Vergleich beider Kristalle

Im degradierten Zustand ähnelt der Vergleich beider Kristalle dem der Al-BSF Solarzellen im Abschnitt 8.2.2.1. Aufgrund der höheren Lebensdauer im degradierten Zustand von den Proben des Kristall P4 weist dieser höhere Werte für die Leerlaufspannung und den Kurzschlussstrom auf und hat somit im Schnitt um 0,2 %_{absolut} höhere Wirkungsgrade als die entsprechenden Positionen des Kristalls P3.

Im Vergleich zu den Al-BSF Solarzellen konnten die Wirkungsgrade beider Kristalle mit Hilfe der PERC Solarzellen um 0,1-0,4 %_{absolut} gesteigert werden. Unter Verwendung der auf die Volumenlebensdauer noch sensitiveren PERC-SE Solarzellen wird auch im degradierten Zustand ein Unterschied bemerkbar. Während sich die Werte des Kristalls P3 in Abhängigkeit von der Kristallposition um 0,2-0,6 %_{absolut} verbessern, verbessern sich alle Positionen des Kristalls P4 um 0,5-0,6 %_{absolut}. Im Rückschluss heißt das, dass der Kristall P4 eine homogenere Lebensdauerverteilung im degradierten Zustand besitzt als der Kristall P3.

8.2.3.2 PERC Solarzellen nach Prozessende (getemperter Zustand – offene Symbole)

Kristall P3 – 20 % FBR-Feedstock

Der Unterschied zwischen dem degradierten und dem getemperten Zustand besteht zum einen in den aufgrund der höheren Volumenlebensdauern höheren Werten der IV-Parameter bei gleichbleibendem Verlauf und zum anderen im Füllfaktor. Während im degradierten Zustand die PERC Solarzellen einen höheren Füllfaktor hatten als die PERC-SE Solarzellen, ist dies nun umgekehrt. Aufgrund der unterschiedlichen Injektionsabhängigkeit der Lebensdauer im degradierten und im getemperten Zustand hat die IV-Kennlinie einen anderen Verlauf und somit ändert sich der Füllfaktor [138]. Da die PERC-SE Solarzellen sensitiver auf Veränderungen in der Volumenlebensdauer reagieren als die PERC Solarzellen ändert sich deren IV-Kennlinie im Vergleich viel stärker, wie aus dem Vergleich der gestrichelten und durchgezogenen Linien in Abbildung 8-7 zu erkennen ist. Während sich der x-Achsenabschnitt der IV-Kurven beider Solarzellen um ungefähr den gleichen Wert zu höheren Werten hin verschiebt, ändert sich der Verlauf der restlichen Kurve oberhalb von 470 mV viel stärker für die PERC-SE Solarzellen als für die PERC Solarzellen wodurch sich die Leistung der Solarzellen für die PERC-SE Solarzellen im Vergleich auch stärker erhöht. Aus der stärkeren Veränderung der IV-Kennlinie der PERC-SE Solarzellen ergibt sich somit der höhere Füllfaktor.

Insgesamt steigt der resultierende Wirkungsgrad von 18,5 % (PERC) bzw. 18,8 % (PERC-SE) am Seed auf 18,8 % (PERC) bzw. 19,1 % (PERC-SE) am Tail an.

Kristall P4 – 100 % Siemensfeedstock

Im Kristall P4 ergeben sich auch fast die gleichen Trends wie im degradierten Zustand, nur der Füllfaktor und damit auch der Wirkungsgrad weisen einen viel homogeneren Verlauf über den ganzen Kristall auf. Ansonsten sind die Werte aller IV-Parameter gestiegen, so dass ein Wirkungsgrad von 18,4-18,7 % für die PERC Solarzellen und von 19-19,1 % für die PERC-SE Solarzellen erreicht wurde.

Vergleich beider Kristalle

Direkt nach Prozessende, also ohne aktivierten Bor-Sauerstoff-Komplex, sind fast keine Unterschiede mehr zwischen beiden Kristallen erkennbar. Die minimalen Unterschiede zwischen beiden Kristallen sind für die einzelnen Parameter kleiner als die Standardabweichung an den einzelnen Kristallpositionen und somit vernachlässigbar.

Dadurch, dass beide Kristalle auch für die besonders sensiblen PERC-SE Solarzellen auf einem Niveau liegen, zeigt sich, dass der Kristall P3 mit 20 % FBR-Feedstock nicht mehr Hintergrundverunreinigungen wie Metalle und / oder Kristalldefekte aufweist als der Kristall P4 aus reinem Siemensfeedstock bzw. als mit Hilfe dieses Prozesses detektiert werden kann.

8.2.3.3 Vergleich des Degradationsverhaltens beider Feedstockarten anhand von PERC Solarzellen

Aufgrund der höheren Sensitivität des PERC-SE Solarzellenprozesses auf die Volumenlebensdauer im Vergleich zum PERC Solarzellenprozess ohne selektiven Emittier zeigt sich für jeden betrachteten IV-Parameter eine größere Änderung zwischen den Messungen nach Prozessende und im degradierten Zustand für die PERC-SE Solarzellen. Dieser Effekt zeigt sich deutlich bei der Betrachtung der relativen Differenzen, die unterhalb jedes Graphen der einzelnen Parameter dargestellt sind.

Sowohl die Leerlaufspannung als auch die Kurzschlussstromdichte ändern sich für den Kristall P3 stärker als für den Kristall P4 und das über die gesamte Kristalllänge. Wie aufgrund der Messung des Basiswiderstandes vor und nach dem Austreiben der thermischen Donatoren und auch der Al-BSF Solarzellen erwartet, zeigt dies, dass der Kristall P3 mehr Sauerstoff als der Kristall P4 enthält, da die Basiswiderstände beider Kristalle und somit der Dotierungsverlauf, also die Borkonzentration, über den Kristall für beide Kristalle gleich ist. Im Gegensatz zu den Al-BSF Solarzellen und den thermischen Donatoren zeigt sich dieser Sauerstoffunterschied bei den PERC Solarzellen über den gesamten Kristall und nicht nur im vorderen Kristallbereich.

8.2.4 FBR- gegen Siemensfeedstock – Zusammenfassung

Anhand des Vergleiches von Al-BSF und PERC Solarzellen, die aus Wafern der Kristalle P3 und P4 hergestellt wurden, konnte gezeigt werden welches Material sich für die Solarzellenfertigung besser eignet – mit oder ohne FBR-Feedstock.

Hierbei zeigte sich folgendes:

- (i) Im degradierten Zustand (mit aktivem Bor-Sauerstoff-Komplex) ist der Kristall P4 ohne FBR-Feedstock besser für die Solarzellenfertigung geeignet.
- (ii) Im getemperten Zustand (mit inaktivem Bor-Sauerstoff-Komplex) sind beide Kristalle gleich gut für die Solarzellenfertigung geeignet.
- (iii) Es wurden Spitzenwirkungsgrade von 18,3 % (P3) bzw. 18,5 % (P4) im degradierten Zustand und von 19,1 % (P3 & P4) im getemperten Zustand erreicht.

Durch Anwendung eines noch sensibleren Solarzellenprozesses können noch Unterschiede in der Verwendbarkeit der beiden Feedstockarten auftreten, wenn der Solarzellenprozess selbst den Wirkungsgrad weniger limitiert. Basierend auf den im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Daten wurde festgestellt, dass für den angewendeten PERC-SE Solarzellenprozess beide Feedstockarten gleich gute Wirkungsgrade liefern, sofern, wie im getemperten Zustand, nur die Hintergrundverunreinigungen und Kristalldefekte berücksichtigt werden und nicht das Degradationsverhalten.

Da beide Kristalle mit dem gleichen Kristallziehprozess hergestellt worden sind, kann ausgeschlossen werden, dass der Sauerstoffunterschied durch den Kristallisationsprozess eingebracht wurde. Somit muss der höhere Sauerstoffgehalt durch den Feedstock kommen. Eine mögliche Erklärung ist die, dass das Feedstockgranulat insgesamt eine höhere Oberfläche aufweist als die Stäbe aus der Siemensproduktion und da in Verbindung mit Sauerstoff die Oberfläche von Silicium oxidiert, enthält der FBR-Feedstock vor der Schmelze aufgrund dieser Oxidschicht mehr Sauerstoff, der schließlich mit in den Kristall eingebaut wird. Eine mögliche Lösung zur Vermeidung der erhöhten Sauerstoffkonzentration wäre auch für dieses Material die Verwendung von Magnetic-Cz, wobei auch hier eine Kosten-Nutzen-Rechnung durchgeführt werden müsste, ob sich dann noch eine Kostenersparnis im Vergleich zum Siemensfeedstock ergibt.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Verwendung alternativer Siliciumfeedstockarten zur Kostenersparnis im Bereich der Waferproduktion untersucht und Methoden zur Bestimmung der Basisparameter von fertigen Siliciumkristallen weiterentwickelt. Im Gegensatz zu Bauelementen werden Solarzellen von Verunreinigungen im Silicium nicht so stark beeinflusst. Dadurch ist es möglich Silicium aus alternativen Reinigungsrouten als dem Siemens-Prozess zu verwenden. Eine zu hohe Verunreinigungskonzentration führt allerdings zu Verlusten im Solarzellenwirkungsgrad. Für Siliciumfeedstock aus der UMG-Route werden die Materialparameter und Defekte des Materials zusätzlich von der Dotierstoffkompensation beeinflusst. Unter Berücksichtigung der jeweiligen Besonderheiten des Materials wurde Silicium aus zwei alternativen Reinigungsrouten für Siliciumfeedstock auf seine Eignung für die Solarzellenproduktion aus Czochralski- (Cz-) Silicium hin untersucht.

Die Bestimmung der Basisparameter von Siliciumkristallen ist für Solarzellenhersteller von entscheidender Bedeutung, um geeignetes Material für ihren jeweiligen Solarzellenprozess auszuwählen und das eingekaufte Material kontrollieren zu können. In Czochralski-Silicium werden aufgrund der hohen Sauerstoffkonzentration des Materials thermische Donatoren ausgebildet, die die Basiswiderstandsmessung im as-cut Waferzustand stören. Bisher war erst nach einem Hochtemperaturschritt der wirkliche dotierstoffbedingte Basiswiderstand messbar. Für die Überprüfung der eingekauften Wafer und die Qualitätskontrolle während des Solarzellenprozesses ist es aber wichtig den tatsächlichen dotierstoffbedingten Basiswiderstand zu kennen. Weitere für die Materialauswahl wichtige Parameter sind die Dotierstoffkonzentration und die Mobilität. Für Silicium aus kompensiertem UMG-Feedstock ist diese Bestimmung aber bisher nicht ohne weiteres möglich gewesen.

Für die Untersuchung der verschiedenen Feedstockalternativen standen mehrere Cz-Siliciumkristalle zur Verfügung. Neben p-Typ Kristallen bestehend aus einer Mischung aus alternativem und siemensgereinigtem Feedstock, waren auch Wafer von parallel, nur aus Siemensfeedstock hergestellten Kristallen für den Vergleich vorhanden. Zusätzlich waren auch noch ein n-Typ Kristall aus UMG-Feedstock und Wafer von je einem p-Typ und einem n-Typ Kristall aus gezielt kompensiertem Siemensfeedstock für die Analyse bereitgestellt worden.

Außerdem wurde noch Cz-Silicium aus dem Waferbestand des Fraunhofer ISE PV-TEC verwendet. Zum einen als Referenzmaterial und zum anderen für die Entwicklung einer Methode zur Basiswiderstandsbestimmung am as-cut Wafer, da für diese ein möglichst breites Probenspektrum benötigt wurde.

Für die *Bestimmung des dotierstoffbedingten Basiswiderstandes am as-cut Cz-Wafer* konnte eine neue auf Messungen der Photolumineszenz (PL) basierende Methode entwickelt werden. Es hat sich gezeigt, dass die thermischen Donatoren im Wafer radial von der Wafermitte ausgehend verteilt sind. Daher ist es an den meisten Wafern möglich in der Waferecke im as-cut Zustand den tatsächlichen dotierstoffbedingten Basiswiderstand zu bestimmen. Um zusätzliche PL-Aufnahmen zur Lokalisierung der thermischen Donatoren für eine Messung mittels 4-Spitzen-Technik überflüssig zu machen wurde die PL-Intensität von as-cut Cz-Wafer sowohl für p-Typ als auch n-Typ Silicium auf den Basiswiderstand kalibriert. Somit kann der dotierstoffbedingte Basiswiderstand aus dem PL-Signal an der Waferecke bestimmt werden. Diese neue Methode bestimmt den Basiswiderstand mit hinreichender Genauigkeit für die Überprüfung von eingekauften Siliciumwafern und die Sortierung der Wafer auf Solarzellenprozesse. Für die Prozesskontrolle ist je nach Widerstandsbereich eine Optimierung nötig.

Die *Bestimmung der Dotierstoffkonzentrationen und der Mobilität in kompensiertem Silicium* konnte für komplette Siliciumkristalle vereinfacht werden. Es konnte gezeigt werden, dass die Messungen an Feedstockstücken im Vergleich zu Messungen am fertigen Kristall nicht von ausreichender Genauigkeit sind, um den Kristall zu beschreiben. Außerdem wurde demonstriert, dass, statt aufwendige Messungen der Dotierstoffkonzentrationen am fertigen Kristall durchzuführen, die Dotierstoffkonzentration in der Schmelze über eine Anpassung an gemessene Nettodotierstoffkonzentrationen über den Kristall bestimmt werden können und damit mittels Scheil-Gleichung der Verlauf der Dotierstoffkonzentrationen über den Kristall simuliert werden kann. Ein Vergleich verschiedener Mobilitätsmodelle für kompensiertes Silicium hat gezeigt, dass das Klaassen-Schindler-Modell die gemessenen Mobilitäten in kompensiertem Silicium am besten wiedergibt. Unter Verwendung dieses Mobilitätsmodells und der Scheil-Gleichung konnte abschließend mittels Least-Squares-Anpassung gezeigt werden, dass sogar die Messung der Nettodotierstoffkonzentration für vollständig ionisierte Kristalle überflüssig ist, da die Ausgangskonzentrationen der Dotierstoffe in der Schmelze aus Basiswiderstandsmessungen von verschiedenen Positionen im Kristall bestimmt werden kann.

Die Identifizierung von Wafern, in denen sich während des Solarzellenherstellungsprozesses *Sauerstoffpräzipitate* ausbilden, konnte im as-cut Zustand nicht vollbracht werden. Anhand von Nachbarwafern hat sich gezeigt, dass je nach angewendeter Prozessfolge es zu einer Ausbildung von Sauerstoffpräzipitaten kommt oder nicht. Die thermische Historie der Wafer entscheidet zusammen mit den angewendeten Hochtemperaturprozessen darüber, ob sich Sauerstoffpräzipitate ausbilden oder nicht. Insgesamt wurde dabei beobachtet, dass je länger und / oder heißer die angewendeten Hochtemperaturprozesse sind, die Wahrscheinlichkeit steigt, dass sich Sauerstoffpräzipitate im Wafervolumen ausbilden. Durch diese Untersuchungen wurde das Verständnis über die Bildung von Sauerstoffpräzipitaten vertieft.

In allen bordotierten Cz-Siliciumwafern wird unter Beleuchtung der *Bor-Sauerstoff-Komplex* aktiviert. Für p-Typ Silicium mit unterschiedlichen Kombinationen der Dotierstoffe Bor, Phosphor und Gallium konnte anhand eines breiten Probenspektrums bestätigt werden, dass die normierte Defektkonzentration, wie von dem aktuellsten Theoriemodell vorhergesagt, quadratisch von der Sauerstoffkonzentration und linear von einem definierten Verhältnis der Dotierstoffe zueinander abhängt. Die negative Wirkung des Bor-Sauerstoff-Komplexes lässt sich durch eine Temperung der Proben unter Beleuchtung (Regeneration genannt) dauerhaft umkehren. Unter den aktuell untersuchten Regenerationsbedingungen dauert dieser Prozess für Solarzellen aus UMG-Feedstock aber aufgrund der erhöhten Bor-konzentration länger als für Solarzellen aus Siemensfeedstock, so dass ohne Prozessmodifikation die Regeneration von Solarzellen aus UMG-Feedstock keine rentable Lösung ist, um die Wirkungsgradverluste gegenüber den nicht-UMG Solarzellen auszugleichen.

In kompensiertem n-Typ Silicium ist ebenfalls Bor enthalten, daher wurde auch hier eine Degradation beobachtet. In früheren Untersuchungen war dabei beobachtet worden, dass sich die Geschwindigkeit der Degradation und die Konzentration der Defektkonzentration erhöhen, wenn gleichzeitig die Lichtintensität und die Temperatur während des Degradationsprozesses erhöht werden. Im Rahmen dieser Arbeit konnte aufgeschlüsselt werden, dass eine Veränderung der Temperatur während des Degradationsprozesses zu einer Veränderung der Degradationsgeschwindigkeit führt und dass eine Änderung der Lichtintensität eine Änderung des Sättigungswertes der Defektkonzentration bedingt. Insgesamt konnte jedoch gezeigt werden, dass sich kompensiertes n-Typ Cz-Silicium aufgrund der Degradation nicht für die Fertigung von Solarzellen mit aktuellen Solarzellenkonzepten eignet.

Die *Eignung von alternativen Feedstockarten für die Solarzellenproduktion* gängiger Solarzellenkonzepte für p-Typ Cz-Silicium wurde im Rahmen dieser Arbeit untersucht. Da UMG-Silicium nicht über die Gasphase gereinigt wird, ist der Anteil an Verunreinigungen in diesem Material höher. Es konnte anhand von Lebensdauerproben gezeigt werden, dass es im degradierten Zustand keinerlei Unterschied macht welcher Diffusionsprozess verwendet wird. Jedoch im getemperten Zustand offenbart sich, dass eine zweiseitige Diffusion mit POCl_3 mehr Verunreinigungen aus dem Wafervolumen entfernt als eine einseitige Diffusion mit POCl_3 . Trotzdem ist für beide Diffusionstypen die Lebensdauer hoch genug, so dass aktuell auch für die untersuchten Hocheffizienz solarzellen das Solarzellenkonzept an sich im getemperten Zustand der limitierende Faktor war. Es zeigte sich für beide untersuchten Feedstockalternativen, FBR-Feedstock und UMG-Feedstock, dass, wenn der Bor-Sauerstoff-Komplex nicht vorhanden wäre, es bei den untersuchten Beimischungen keinerlei Beeinträchtigung im Solarzellenwirkungsgrad gäbe. Dann wären die Produkte ohne weiteres für die Solarzellenproduktion geeignet. Jedoch für den FBR-Feedstock wurde eindeutig eine erhöhte Sauerstoffkonzentration festgestellt, während dies für den UMG-Feedstock nicht eindeutig geklärt

werden konnte, da die genaue Position der Referenzwafer im Kristall und damit die Sauerstoffkonzentration unbekannt war. Im degradierten Zustand lieferten somit die Solarzellen aus Siemensfeedstock höhere Wirkungsgrade als die Solarzellen aus alternativen Feedstockarten und waren somit besser für die Solarzellenproduktion geeignet.

Ausblick

Für eine bessere Qualitätskontrolle innerhalb der Prozesskette der Solarzellenherstellung muss die neue Bestimmungsmethode für den dotierstoffbedingten Basiswiderstand weiterentwickelt und ihre Genauigkeit verbessert werden. Für diese Verbesserung ist eine Vergrößerung des Kalibrierprobensatzes ausschlaggebend, besonders für das n-Typ Cz-Silicium. Außerdem muss die neue Methode auf einer großen Waferstückzahl weiter evaluiert werden, um ihre Tauglichkeit zu analysieren. Im Rahmen dieses Tauglichkeitstests müssen die Daten fehlerhaft vorhergesagter Basiswiderstände systematisch untersucht werden. Aktuell ist die Methode für eine Anwendung in Niederinjektion entwickelt worden, wie sie nur an offline-Messplätzen realisiert ist. Für eine Anwendung in Hochinjektion, wie sie in inlinefähigen PL-Messplätzen eingesetzt wird, ist eine Weiterentwicklung der Methode nötig, um der geänderten Abhängigkeit des PL-Signals von der Dotierstoffkonzentration und den Überschussladungsträgern gerecht zu werden. Eine optimale Lösung für die Weiterentwicklung der Methode wäre es mit einem Gerätehersteller zusammenzuarbeiten und schlussendlich eine fertige Auswerteroutine in ein bestehendes System zu implementieren.

Mit Hilfe der Bestimmungsmethode für den dotierstoffbedingten Basiswiderstand ist es prinzipiell auch möglich die auf Simulationen basierende Bestimmung der Dotierstoffkonzentrationen von kompensierten Siliciumkristallen auf as-cut Silicium aller Materialarten (mono- und multikristallin) anzuwenden. Dies könnte es zukünftig ermöglichen einfacher mittels Simulationen geeignete Solarzellenkonzepte für kompensiertes Silicium auszuwählen und somit könnte die Akzeptanz von kompensiertem Silicium in der Solarbranche erhöht werden.

Da aktuell eine Vorhersage der Bildungswahrscheinlichkeit von Sauerstoffpräzipitaten während Hochtemperaturprozessen innerhalb der Herstellung von Siliciumsolarzellen nicht möglich ist, muss in Zukunft weiterhin der Einfluss verschiedener Hochtemperaturprozesse auf das Wafervolumen analysiert werden, um eine Lösung dieses Problems zu entwickeln. Eine alternative Lösung besteht in der Verwendung von Heterojunktion-Solarzellenkonzepten, da die Herstellungsprozesse für diesen Zelltyp bei $< 300\text{ °C}$ durchgeführt werden, so dass das Wafervolumen nicht auf die kritischen Temperaturen von $> 600\text{ °C}$, bei denen sich die Sauerstoffpräzipitate bilden, aufgeheizt wird.

Um die degradationsbedingten Verluste der alternativen Feedstockarten zu minimieren, könnten Cz-Kristalle aus diesen Feedstockarten in Zukunft mittels des „Magnetic-Cz“-

Prozesses hergestellt werden. Im „Magnetic-Cz“-Prozess ist der Einbau von Sauerstoff in den Kristall über angelegte Magnetfelder steuerbar. Vor einer Umsetzung dieser Möglichkeit sollte jedoch eine Kosten-Nutzen-Rechnung durchgeführt werden, ob der teurere Kristallisationsprozess in Kombination mit dem kostengünstigeren Feedstock bei vergleichbaren Wirkungsgraden im degradierten Zustand immer noch kostengünstiger ist als die Verwendung von Siemensfeedstock.

Abkürzungen

Abkürzungen	
ARC	Antireflexschicht
BO	Bor-Sauerstoff
BSF	Back surface field
CCD	Charge-coupled device
Cz	Czochralski
ECV	Electrochemical capacitance voltage measurement
EEG	Erneuerbare Energien Gesetz
EG	Electronic grade
FBR	Fluidized-Bed-Reactor
FCA	Free Carrier Absorption (Absorption von freien Ladungsträgern)
FF	Füllfaktor
FRC	Rekombinationsaktive Form der schnellen Komponente des BO-Komplexes
FTIR	Fourier transform infrared spectroscopy
FZ	Float-Zone Silicium
GDMS	Glow-discharge mass spectrometry
GE	Gettereffizienz eines Hochtemperaturprozesses
HM	Hauptminimum in der χ^2 -Kurve
ICP-MS	Inductively coupled plasma mass spectrometry
IQE	Interne Quanteneffizienz
IR	Infrarot
ISE	Fraunhofer-Institut für Solare Energiesysteme
IV	Strom-Spannung
LCF	Latente Form des BO-Komplexes
LFC	Laser fired contacts
LKI	Laserkantenisolation
MCz	Magnetic Cz (Cz-Kristallisation im Magnetfeld)
MG-Si	Metallurgisches Silicium
MP	Messpunkt
MW	Mittelwert
NM	Nebenminimum in der χ^2 -Kurve
OF	Oberfläche
PECVD	Plasma enhanced chemical vapour deposition
PERC	Passivated emitter and rear cell
PL	Photolumineszenz
PSG	Phosphorsilikatglas

Abkürzungen	
PV	Photovoltaik
PV-TEC	Photovoltaik Technologie und Evaluationszentrum
QSSPC	Quasy steady state photo-conductance
RS	Rückseite
SE	Selektiver Emitter
TCF	Übergangsform des BO-Komplexes
TD	Thermische Donatoren
TOPAS	Thermal oxide passivated all sides
UMG	Upgraded metallurgical grade silicon
VS	Vorderseite

Chemische Symbole	
AgAl	Silber-Aluminium-Verbindung
Al	Aluminium
AlO _x	Aluminiumoxid
B	Bor
BBr ₃	Borbromit
BCl ₃	Bortrichlorid
B _i	Interstitielles Boratom
B _s	Substitutionelles Boratom
C	Kohlenstoff
Ga	Gallium
H	Wasserstoff
HCl	Chlorwasserstoff
KOH	Kaliumhydroxid
O	Sauerstoff
O ₂	Sauerstoffdimer
O ₂ V	Verbindung aus Vacancies und Sauerstoffdimeren
O _i	Interstitieller Sauerstoff
P	Phosphor
POCl ₃	Phosphoroxichlorid (phosphorhaltige Gasatmosphäre)
Si	Silicium
SiHCl ₃	Trichlorsilan
SiN _x	Siliciumnitrid
SiO _x	Siliciumoxid

Arabische Symbole	
A	Fitkonstante bei der Regeneration
B	Magnetfeldstärke
C_0	Ausgangskonzentration der Fremdatome in der Schmelze (Kristallherstellung)
C_{0B}	Ausgangskonzentration an Bor in der Siliciumschmelze
C_{0P}	Ausgangskonzentration an Phosphor in der Siliciumschmelze
C_{FCA}	Konstante der FTIR-FCA-Methode
C_K	Fremdstoffkonzentration im Kristall an der Phasengrenze (Kristallherstellung)
C_R	Kompensationsgrad
$C_{R,ref}$	Fitparameter des Klaassen-Schindler Mobilitätsmodells
C_S	Fremdstoffkonzentration in der Schmelze an der Phasengrenze (Kristallherstellung)
C_S^∞	Fremdstoffkonzentration in der Schmelze weit entfernt von der Phasengrenze (Kristallherstellung)
C_V	Konzentration der Leerstellen (vacancies)
E	Elektrische Feld
f_{abs}	Faktor bei der Lebensdauerbestimmung mittels QSSPC
F_{app}	Faktor bei der 4-Spitzen-Messung zur Berechnung des Schichtwiderstandes
FF	Füllfaktor
F_{Geo}	Probengeometriefaktor bei der 4-Spitzen-Messung
G	Temperaturgradient an der fest-flüssig Phasengrenze während des Kristallziehens
G_{av}	Mittlere Generationsrate
h	Kristallisierte Menge der Schmelze (Kristallherstellung) / Position im Kristall
I	Strom
$I(t)$	Beleuchtungsintensität des QSSPC-Fotoblitzes
I_0	Dunkelstrom
I_{av}	Mittlere Beleuchtungsintensität
I_{PL}	Intensität des PL-Signals
I_{sc}	Kurzschlussstrom
J	Stromdichte
J_{0e}	Emittersättigungsstromdichte
$J_{0e,met}$	Emittersättigungsstromdichte unterhalb der Vorderseitenkontakte

Arabische Symbole	
J_{mpp}	Stromdichte am Punkt maximaler Leistung
J_{sc}	Kurzschlussstromdichte
k	Boltzmann-Konstante
k_B	eff. Segregationskoeffizient von Bor
k_P	eff. Segregationskoeffizient von Phosphor
k_{seg}	Segregationskoeffizient
$k_{seg-eff}$	effektiver Segregationskoeffizient
L	Diffusionslänge
N	Dotierstoffkonzentration
n	Elektronendichte
n_0	Nettodotierstoffkonzentration in n-Silicium
N_A	Akzeptorkonzentration
N_D	Donatorkonzentration
N_H	Ladungsträgerdichte, die sich aus Hall-Messungen ergibt
N_{netto}	Nettodotierstoffkonzentration
N_{ph}^{1sun}	Photonenfluss bei einer Beleuchtung mit 100 mW/cm ³
N_{ref}	Fitparameter des Caughey-Thomas Mobilitätsmodells
N_t^*	Normierte Defektkonzentration des BO-Komplexes
$N_{t,norm}^*$	Auf Sauerstoff normierte Defektkonzentration des BO-Komplexes
$N_{t,sat}^*$	Sättigungswert der Defektkonzentration
P	Leistung
p	Löcherdichte
p_0	Nettodotierstoffkonzentration in p-Silicium
pFF	Pseudofüllfaktor
P_{Licht}	Eingestrahlte Leistung
P_{mpp}	Punkt maximaler Leistung einer Solarzelle
q	Elementarladung
r	Hallfaktor
R_{gen}	Bildungsrate eines Zustandes des BO-Komplexes
R_H	Hallkonstante
R_p	Parallelwiderstand einer Solarzelle
R_s	Serienwiderstand einer Solarzelle
R_{sh}	Schichtwiderstand
R_{sh}^B	Schichtwiderstand des Wafervolumens
R_{sh}^{B+E}	Gesamtschichtwiderstand eines Wafers mit Emmitter
R_{sh}^E	Schichtwiderstand des Emitters

Arabische Symbole	
R_{sh}^{B+E}	Berechneter Wert des Gesamtwiderstandes
R_{sh}^E -fest	Fester Wert des Emitterschichtwiderstandes
S_v	Oberflächenrekombinationsgeschwindigkeit
t	Zeit
T	Temperatur
U	Nettorekombinationsrate
U_s	Rekombinationsrate an der Kristalloberfläche
V	Spannung
V	Wachstumsgeschwindigkeit beim Kristallziehen
V_H	Hallspannung
V_{mpp}	Spannung am Punkt maximaler Leistung
V_{OC}	Leerlaufspannung
W	Waferdicke
y_0	Fitkonstante bei der Regeneration

Griechische Symbole	
α	Fitparameter des Caughey-Thomas Mobilitätsmodells
α_{FC}	Absorptionskoeffizient der freien Ladungsträger
β	Fitparameter des Klaassen-Schindler Mobilitätsmodells
Δ	Differenz (zweier Werte)
Δn	Überschussladungsträger
Δn_{av}	Mittlere Überschussladungsträgerdichte
ΔR_{sh}^B	Abweichung des

Griechische Symbole	
	Schichtwiderstandes des Waferbulkes
ΔR_{sh}^E	Abweichung des Emitterschichtwiderstandes
$\Delta\sigma$	Änderung der Leitfähigkeit
η	Wirkungsgrad
λ	Wellenlänge
μ_c	Leitfähigkeitsmobilität
μ_H	Hallmobilität
μ_{maj}	Majoritätenmobilität
μ_{max}	Fitparameter des Caughey-Thomas Mobilitätsmodells
μ_{min}	Fitparameter des Caughey-Thomas Mobilitätsmodells
μ_n	Elektronenmobilität
μ_p	Löchermobilität
ρ	Basiswiderstand
ρ_{mess}	Gemessener Basiswiderstand
ρ_{Sim}	Simulierter Basiswiderstand
σ	Leitfähigkeit
τ	Lebensdauer
$\tau(t)$	Lebensdauer in Abhängigkeit der Zeit t
τ_0	Lebensdauer im getemperten Zustand des BO-Komplexes
τ_{deg}	Lebensdauer im degradierten Zustand des BO-Komplexes
τ_{eff}	Effektive Lebensdauer
τ_i	Lebensdauer einzelner Rekombinationskanäle
$\tau_{Gr_{diffundiert}}$	Lebensdauer nach Hochtemperaturprozess
$\tau_{Gr_{unbehandelt}}$	Lebensdauer ohne Hochtemperaturprozess

Literaturverzeichnis

- [1] BMU - Referat Öffentlichkeitsarbeit, *Erneuerbare Energien in Zahlen - Nationale und internationale Entwicklung 2012*, Juli 2013
- [2] Bundesverband Solarwirtschaft e.V., *Entwicklung des deutschen PV-Marktes*, "http://www.solarwirtschaft.de/fileadmin/media/pdf/bnetza_aktuell_kurz.pdf", 2013, [Zugriff am 11.03.2014]
- [3] S. Nold, N. Voigt, L. Friedrich, D. Weber, I. Hädrich, M. Mittag, H. Wirth, B. Thaidigsmann, I. Brucker, M. Hofmann, et al., *Cost Modeling of Siliconsolar Cell Production Innovation along the PV Value Chain*, Proceedings of the 27th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Frankfurt, Germany (2012), 1084-1090
- [4] T. Torvund, *Granular Polysilicon Technology*, Presented at 6th SNEC International Photovoltaic Power Generation Conference & Exhibition, Shanghai, China (2012), Oral Presentation
- [5] N. Yuge, H. Baba, Y. Sakaguchi, K. Nishikawa, H. Terashima, and F. Aratani, *Purification of metallurgical silicon up to solar grade*, Solar Energy Materials and Solar Cells 34 (1994), 243-250.
- [6] K. Peter, R. Kopecek, T. Pernau, E. Enebak, K. Friestad, R. Tronstad, and C. Dethloff, *Analysis of multicrystalline solar cells from solar grade silicon feedstock*, Proceedings of the 31st IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Orlando, Florida, USA (2005), 927-30
- [7] J. Libal, S. Novaglia, M. Acciarri, R. Petres, J. Arumughan, R. Kopecek, and A. Prokopenko, *Effect of compensation and of metallic impurities on the electrical properties of Cz-grown solar grade silicon*, Journal of Applied Physics 104 (2008), 104507.
- [8] A. Herguth, G. Schubert, M. Kaes, and G. Hahn, *Investigations on the long time behaviour of the metastable boron-oxygen complex in crystalline silicon*, Progress in Photovoltaics: Research and Applications 16 (2007), 135-40.
- [9] P. Wagner, and J. Hage, *Thermal Double Donors in Silicon*, Appl. Phys. A 49 (1989), 123-138.
- [10] J.D. Murphy, K. Bothe, M. Olmo, V.V. Voronkov, and R.J. Falster, *The effect of oxide precipitates on minority carrier lifetime in p-type silicon*, Journal of Applied Physics 110 (2011), 053713.
- [11] W.C. O'Mara, R.B. Herring, and L.P. Hunt, *Handbook of semiconductor silicon technology*, Noyes Publications, 1990.
- [12] S.M. Sze, *Semiconductor Devices, Physics and Technology*, 2nd ed., John Wiley & Sons Inc., 2002.
- [13] REC Silicon Inc., *Unser Flussbettreaktor-Verfahren (WSR)*, "<http://www.recgroup.com/de/Technologie/Unser-Wirbelschichtreaktor-Verfahren/>", [Zugriff am 16.03.2014]
- [14] REC Silicon Inc., *White Paper: Benefit of FBR Granular Polysilicon to increase efficiency of PV ingot manufacturing by increasing crucible polysilicon charge weight*, März 2011
- [15] D. Sarti, and R. Einhaus, *Silicon feedstock for the multi-crystalline photovoltaic industry*, Solar Energy Materials and Solar Cells 72 (2002), 27-40.

- [16] J. Kraiem, B. Drevet, F. Cocco, N. Enjalbert, S. Dubois, D. Camel, D. Grosset-Bourbange, D. Pelletier, T. Margaria, and R. Einhaus, *High performance solar cells made from 100% UMG silicon obtained via the PHOTOSIL process*, Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2010 35th IEEE, (2010), 001427-001431
- [17] H. Aasen, *Elkem Solar - status and future outlook*, Presented at 6th Silicon Conference, München, Germany (2008), Oral Presentation
- [18] E. Enebakk, A.K. Soiland, J.T. Hakedal, and R. Tronstad, *Dopant specification of compensated silicon for solar cells of equal efficiency and yield as standard solar cells*, Proceedings of the 3rd International Workshop on Crystalline Silicon Solar Cell, Trondheim, Norway (2009), 1-3
- [19] J.O. Odden, G. Halvorsen, H. Rong, and R. Glockner, *Comparison of the energy consumption in different production processes for solar grade silicon*, Proceedings of Silicon for the Chemical and Solar Industry IX, Oslo, Norway (2008),
- [20] K. Kakimoto, *Springer Handbook of Crystal Growth*, Springer, Berlin Heidelberg, 2010.
- [21] A. Sabanskis, K. Bergfelds, A. Muiznieks, T. Schröck, and A. Krauze, *Crystal shape 2D modeling for transient CZ silicon crystal growth*, Journal of Crystal Growth 377 (2013), 9-16.
- [22] M. Kirpo, *Global simulation of the Czochralski silicon crystal growth in ANSYS FLUENT*, Journal of Crystal Growth 371 (2013), 60-69.
- [23] G. Müller, *Über die Entstehung von Inhomogenitäten in Halbleiterkristallen bei der Herstellung aus Schmelzen*, Selisch, 1986.
- [24] C.R. Reimann, *Einbau von O, N und C bei der gerichteten Erstarrung von multikristallinem Silicium für die Photovoltaik*, Shaker Verlag, 2010.
- [25] W. Kwopil, *Alternative Materials for Crystalline Silicon Solar Cells*, Südwestdeutscher Verlag für Hochschulschriften, 2012.
- [26] J.A. Burton, R.C. Prim, and W.P. Slichter, *The Distribution of Solute in Crystals Grown from the Melt. Part I. Theoretical*, The Journal of Chemical Physics 21 (1953), 1987-1991.
- [27] D. Morvan, and J. Amouroux, *Preparation of photovoltaic silicon by purification of metallurgical grade silicon with a reactive plasma process*, Plasma Chemistry and Plasma Processing 1 (1981), 397-418.
- [28] S.M. Sze, and K.K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley, 2006.
- [29] A. Schenk, P.P. Altermatt, and B. Schmithusen, *Physical Model of Incomplete Ionization for Silicon Device Simulation*, Simulation of Semiconductor Processes and Devices, 2006 International Conference on, (2006), 51-54
- [30] P.P. Altermatt, A. Schenk, and G. Heiser, *A simulation model for the density of states and for incomplete ionization in crystalline silicon. I. Establishing the model in Si:P*, Journal of Applied Physics 100 (2006), -.
- [31] P.P. Altermatt, A. Schenk, B. Schmithusen, and G. Heiser, *A simulation model for the density of states and for incomplete ionization in crystalline silicon. II. Investigation of Si:As and Si:B and usage in device simulation*, Journal of Applied Physics 100 (2006), 113715.
- [32] W. Kuźmicz, *Ionization of impurities in silicon*, Solid-State Electronics 29 (1986), 1223-1227.
- [33] D.M. Caughey, and R.E. Thomas, *Carrier mobilities in silicon empirically related to doping and field*, Proceedings of the IEEE 55 (1967), 2192-2193.

- [34] N.D. Arora, J.R. Hauser, and D.J. Roulston, *Electron and hole mobilities in silicon as a function of concentration and temperature*, IEEE Transactions on Electron Devices ED-29 (1982), 292-5.
- [35] F. Dannhäuser, *Die Abhängigkeit der Trägerbeweglichkeit in Silizium von der Konzentration der freien Ladungsträger - I*, Solid-State Electronics 15 (1972), 1371-1375.
- [36] J. Krausse, *Die Abhängigkeit der Trägerbeweglichkeit in Silizium von der Konzentration der freien Ladungsträger - II*, Solid-State Electronics 15 (1972), 1377-1381.
- [37] D.B.M. Klaassen, *A unified mobility model for device simulation - I. Model equations and concentration dependence*, Solid-State Electronics 35 (1992), 953-959.
- [38] D.B.M. Klaassen, *A unified mobility model for device simulation - II. Temperature dependence of carrier mobility and lifetime.*, Solid State Electronics 35 (1992), 961-967.
- [39] M. Forster, E. Fourmond, R. Einhaus, H. Lauvray, J. Kaiem, and M. Lemiti, *Doping engineering to increase the material yield during crystallization of B and P compensated silicon*, Proceedings of the 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Valencia, Spain (2010), 1250-1253
- [40] M. Forster, E. Fourmond, R. Einhaus, H. Lauvray, J. Kaiem, and M. Lemiti, *Ga co-doping in Cz-grown silicon ingots to overcome limitations of B and P compensated silicon feedstock for PV applications*, Physica Status Solidi C: Current Topics in Solid State Physics 8 (2011), 678-687.
- [41] J. Geilker, W. Kwapil, I. Reis, and S. Rein, *Doping concentration and mobility in compensated material: comparison of different determination methods*, Proceedings of the 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Valencia, Spain (2010), 1322-1327
- [42] B. Lim, M. Wolf, and J. Schmidt, *Carrier mobilities in multicrystalline silicon wafers made from UMG-Si*, physica status solidi (c) 8 (2011), 835-838.
- [43] F.E. Rougieux, D. Macdonald, A. Cuevas, S. Ruffell, J. Schmidt, B. Lim, and A.P. Knights, *Electron and hole mobility reduction and Hall factor in phosphorus-compensated p-type silicon*, Journal of Applied Physics 108 (2010), 013706.
- [44] F. Schindler, J. Geilker, W. Kwapil, J. Giesecke, M.C. Schubert, and W. Warta, *Conductivity mobility and hall mobility in compensated multicrystalline silicon*, Proceedings of the 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Valencia, Spain (2010), 2364-2368
- [45] J. Veirman, S. Dubois, N. Enjalbert, J.P. Garandet, D.R. Heslinge, and M. Lemiti, *Hall mobility reduction in single-crystalline silicon gradually compensated by thermal donors activation*, Solid-State Electronics 54 (2010), 671-674.
- [46] F. Schindler, M.C. Schubert, A. Kimmerle, J. Broisch, S. Rein, W. Kwapil, and W. Warta, *Modeling majority carrier mobility in compensated crystalline silicon for solar cells*, Solar Energy Materials and Solar Cells 106 (2012), 31-36.
- [47] E.H. Hall, *On a new action of the magnet on electric currents*, American Journal of Mathematics 2 (1879), 287-292.
- [48] J.F. Lin, S.S. Li, L.C. Linares, and K.W. Teng, *Theoretical analysis of hall factor and hall mobility in p-type silicon*, Solid State Electronics 24 (1981), 827-33.
- [49] I.G. Kirnas, P.M. Kurilo, P.G. Litovchenko, V.S. Lutsyak, and V.M. Nitsovich, *Concentration dependence of the hall factor in n-type silicon*, Physica Status Solidi A 23 (1974), 123-7.

- [50] F. Szmulowicz, *Calculation of the mobility and the hall factor for doped p-type silicon*, Physical Review B 34 (1986), 4031-47.
- [51] K. Takeda, K. Sakui, and M. Sakata, *Temperature dependence of mobility and hall coefficient factor for holes of highly pure silicon*, Journal of Physics C: Solid State Physics 15 (1982), 767-76.
- [52] W.C. Mitchel, and P.M. Hemenger, *Temperature dependence of the hall factor and the conductivity mobility in p-type silicon*, Journal of Applied Physics 53 (1982), 6880-4.
- [53] P. Norton, T. Braggins, and H. Levinstein, *Impurity and Lattice Scattering Parameters as Determined from Hall and Mobility Analysis in n-type Silicon*, Physical Review B 8 (1973), 5632-5653.
- [54] F. Schindler, J. Geilker, W. Kwapil, W. Warta, and M.C. Schubert, *Hall mobility in multicrystalline silicon*, Journal of Applied Physics 110 (2011), 043722.
- [55] A. Goetzberger, B. Voß, and J. Knobloch, *Sonnenenergie: Photovoltaik - Physik und Technologie der Solarzelle*, Vol. 2., überarbeitete und erweiterte Auflage mit 131 Abbildungen und 2 Tabellen B. G. Teubner Stuttgart 1979, Freiburg im Breisgau, 1997.
- [56] S. Rein, *Lifetime spectroscopy: a method of defect characterization in silicon for photovoltaic applications*, 1st ed., Springer, Berlin Heidelberg, 2005.
- [57] P. Würfel, *Physik der Solarzellen*, Spektrum Akademischer Verlag, 2000.
- [58] W. Shockley, and W.T.J. Read, *Statistics of the recombinations of holes and electrons*, Physical Review 87 (1952), 835-42.
- [59] R.N. Hall, *Electron-hole recombination in germanium*, Physical Review 87 (1952), 387.
- [60] S. Rein, S. Diez, R. Falster, and S.W. Glunz, *Quantitative correlation of the metastable defect in Cz-silicon with different impurities*, Proceedings of the 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka, Japan (2003), 1048-1052
- [61] K. Bothe, J. Schmidt, and R. Hezel, *Comprehensive analysis of the impact of boron and oxygen on the metastable defect in Cz silicon*, Proceedings of 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka, Japan (2003), 1077-1080
- [62] J. Schmidt, and K. Bothe, *Structure and transformation of the metastable boron- and oxygen-related defect center in crystalline silicon*, Physical Review B 69 (2004), 024107.
- [63] D. Macdonald, F. Rougieux, A. Cuevas, B. Lim, J. Schmidt, M. Di Sabatino, and L.J. Geerligs, *Light-induced boron-oxygen defect generation in compensated p-type Czochralski silicon*, Journal of Applied Physics 105 (2009), 093704.
- [64] V.V. Voronkov, and R. Falster, *Latent complexes of interstitial boron and oxygen dimers as a reason for degradation of silicon-based solar cells*, Journal of Applied Physics 107 (2010), 053509.
- [65] T. Schutz-Kuchly, J. Veirman, S. Dubois, and D.R. Heslinga, *Light-Induced-Degradation effects in boron-phosphorus compensated n-type Czochralski silicon*, Applied Physics Letters 96 (2010), 093605.
- [66] J. Geilker, W. Kwapil, and S. Rein, *Light-induced degradation in compensated p- and n-type Czochralski silicon wafers*, Journal of Applied Physics 109 (2011), 053718.
- [67] B. Lim, K. Bothe, V.V. Voronkov, R. Falster, and J. Schmid, *Light-induced Degradation of the Carrier Lifetime in n-Type Czochralski-grown Silicon Doped with Boron and Phosphorus*, Proceedings of the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Hamburg, Germany (2011), 944-948

- [68] V.V. Voronkov, R. Falster, K. Bothe, B. Lim, and J. Schmidt, *Lifetime-degrading boron-oxygen centres in p-type and n-type compensated silicon*, Journal of Applied Physics 110 (2011), 063515.
- [69] M. Forster, P. Wagner, J. Degoulange, R. Einhaus, G. Galbiati, F.E. Rougieux, A. Cuevas, and E. Fourmond, *Impact of compensation on the boron and oxygen-related degradation of upgraded metallurgical-grade silicon solar cells*, Solar Energy Materials and Solar Cells 120, Part A (2014), 390-395.
- [70] V.V. Voronkov, and R. Falster, *Light-Induced Boron-Oxygen Recombination Centres in Silicon: Understanding their Formation and Elimination*, Solid State Phenomena 205-206 (2014), 3-14.
- [71] B. Lim, *Boron-oxygen-related Recombination Centers in Crystalline Silicon and the Effects of Dopant-compensation*, Südwestdeutscher Verlag für Hochschulschriften, 2012.
- [72] B. Lim, K. Bothe, and J. Schmidt, *Impact of oxygen on the permanent deactivation of boron–oxygen-related recombination centers in crystalline silicon*, Journal of Applied Physics 107 (2010), 123707.
- [73] B. Lim, A. Liu, D. Macdonald, K. Bothe, and J. Schmidt, *Impact of dopant compensation on the deactivation of boron-oxygen recombination centers in crystalline silicon*, Applied Physics Letters 95 (2009), 232109.
- [74] D.C. Walter, B. Lim, K. Bothe, V.V. Voronkov, R. Falster, and J. Schmidt, *Lifetimes exceeding 1 ms in 1 Ohm cm boron-doped Cz-silicon*, Proceedings of the SiliconPV 2014 Conference (4th International Conference on Crystalline Silicon Photovoltaics) (to be published).
- [75] G. Krugel, W. Wolke, J. Geilker, S. Rein, and R. Preu, *Impact of Hydrogen Concentration on the Regeneration of Light Induced Degradation*, Proceedings of the SiliconPV 2011 Conference (1st International Conference on Crystalline Silicon Photovoltaics) 8 (2011), 47-51.
- [76] S. Wilking, A. Herguth, and G. Hahn, *Influence of hydrogen on the regeneration of boron-oxygen related defects in crystalline silicon*, Journal of Applied Physics 113 (2013), 194503-194503-6.
- [77] S. Wilking, S. Ebert, A. Herguth, and G. Hahn, *Influence of hydrogen effusion from hydrogenated silicon nitride layers on the regeneration of boron-oxygen related defects in crystalline silicon*, Journal of Applied Physics 114 (2013), -.
- [78] S. Wilking, A. Herguth, and G. Hahn, *Influence of Hydrogenated Passivation Layers on the Regeneration of Boron-Oxygen Related Defects*, Proceedings of the 3rd International Conference on Crystalline Silicon Photovoltaics (SiliconPV 2013) 38 (2013), 642-648.
- [79] A. Ourmazd, W. Schröter, and A. Bourret, *Oxygen-related thermal donors in silicon: A new structural and kinetic model*, Journal of Applied Physics 56 (1984), 1670-1681.
- [80] V.V. Voronkov, *Generation of thermal donors in silicon: oxygen aggregation controlled by self-interstitials*, Semicond. Sci. Technol. 8 (1993), 2037-2047.
- [81] Y. Tokuda, N. Kobayashi, A. Usami, Y. Inoue, and M. Imura, *Thermal donor annihilation and defect production in n-type silicon by rapid thermal annealing*, Journal of Applied Physics 66 (1989), 3651-3655.
- [82] W. Götz, G. Pensl, W. Zulehner, R.C. Newman, and S.A. McQuaid, *Thermal donor formation and annihilation at temperatures above 500 °C in Czochralski-grown Si*, Journal of Applied Physics 84 (1998), 3561-3568.

- [83] L.I. Murin, J.L. Lindström, V.P. Markevich, A. Misiuk, and C.A. Londos, *Thermal double donor annihilation and oxygen precipitation at around 650 °C in Czochralski-grown Si: local vibrational mode studies*, Journal of Physics: Condensed Matter 17 (2005), 2237.
- [84] D. Karg, *Elektrische und optische Charakterisierung von Silicium-Solarzellen und Sauerstoff-korrelierten Defekten in Silicium*, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg (1999).
- [85] W. Kaiser, H. Frisch, and H. Reiss, *Mechanism of the Formation of Donor States in Heat-Treated Silicon*, Physical Review 112 (1958), 1546-1554.
- [86] R. Falster, V.V. Voronkov, and F. Quast, *On the Properties of the Intrinsic Point Defects in Silicon: A Perspective from Crystal Growth and Wafer Processing*, physica status solidi (b) 222 (2000), 219-244.
- [87] R. Falster, and V.V. Voronkov, *Intrinsic Point Defects and Their Control in Silicon Crystal Growth and Wafer Processing*, MRS Bulletin 25 (2000), 28-32.
- [88] S.M. Hu, *Formation of stacking faults and enhanced diffusion in the oxidation of silicon*, Journal of Applied Physics 45 (1974), 1567-1573.
- [89] V.V. Voronkov, *Grown-in defects in silicon produced by agglomeration of vacancies and self-interstitials*, the Proceedings of the 15th International Conference on Crystal Growth (ICCG-15) in conjunction with the International Conference on Vapor Growth and Epitaxy and the US Biennial Workshop on Organometallic Vapor Phase Epitaxy 310 (2008), 1307-1314.
- [90] V.V. Voronkov, and R. Falster, *Nucleation of oxide precipitates in vacancy-containing silicon*, Journal of Applied Physics 91 (2002), 5802-5810.
- [91] V.V. Voronkov, and R. Falster, *Intrinsic Point Defects in Silicon Crystal Growth*, Solid State Phenomena 178-179 (2011), 3-14.
- [92] J.D. Murphy, K. Bothe, R. Krain, V.V. Voronkov, and R.J. Falster, *Parameterisation of injection-dependent lifetime measurements in semiconductors in terms of Shockley-Read-Hall statistics: An application to oxide precipitates in silicon*, Journal of Applied Physics 111 (2012), 113709.
- [93] J.D. Murphy, K. Bothe, V.V. Voronkov, and R.J. Falster, *On the mechanism of recombination at oxide precipitates in silicon*, Applied Physics Letters 102 (2013), 042105.
- [94] M.A. Green, *High Efficiency Silicon Solar Cells*, Trans Tech Publications, 1987.
- [95] M.A. Green, *Silicon Solar Cells: Advanced Principles & Practice*, Centre for Photovoltaic Devices and Systems, University of New South Wales, 1995.
- [96] M.A. Green, and U.o.N.S. Wales, *Solar Cells: Operating Principles, Technology and System Applications*, University of New South Wales, 1998.
- [97] F. Clement, *Die Metal Wrap Through Solarzelle - Entwicklung und Charakterisierung*, Dissertation, Universität Freiburg (2009).
- [98] D. Biro, *Durchlaufdiffusion für die Photovoltaik*, Dissertation, Albert-Ludwigs Universität (2003).
- [99] J. Rentsch, *Trockentechnologien zur Herstellung von kristallinen Siliziumsolarzellen*, Verlag Dr. Hut, 2006.
- [100] A.W. Blakers, A. Wang, A.M. Milne, J. Zhao, and M.A. Green, *22.8% efficient silicon solar cell*, Applied Physics Letters 55 (1989), 1363-1365.
- [101] U. Jäger, A. Wolf, B. Steinhäuser, J. Benick, J. Nekarda, and R. Preu, *Laser doping for high-efficiency silicon solar cells*, Proceedings SPIE 8473 of Laser Material Processing for Solar Energy, San Diego, USA (2012), 847309-847312.

- [102] S. Mack, U. Jäger, G. Kästner, E.A. Wotke, U. Belledin, A. Wolf, R. Preu, and D. Biro, pp. 000034-000038 %@ 0160-8371 2010.
- [103] U. Jäger, S. Mack, C. Wufka, A. Wolf, D. Biro, and R. Preu, *Benefit of Selective Emitters for p-Type Silicon Solar Cells With Passivated Surfaces*, Photovoltaics, IEEE Journal of 3 (2013), 621-627.
- [104] R.A. Sinton, and A. Cuevas, *Contactless determination of current-voltage characteristics and minority-carrier lifetimes in semiconductors from quasi-steady-state photoconductance data*, Applied Physics Letters 69 (1996), 2510-2512.
- [105] D.K. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization*, Wiley, 2006.
- [106] H. Nagel, C. Berge, and A.G. Aberle, *Generalized analysis of quasi-steady-state and quasi-transient measurements of carrier lifetimes in semiconductors*, Journal of Applied Physics 86 (1999), 6218-6221.
- [107] M. Spitz, U. Belledin, and S. Rein, *Fast inductive inline measurement of the emitter sheet resistance in industrial solar cell fabrication*, Proceedings of the 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference, Milan, Italy (2007), 47-50
- [108] J. Haunschild, *Lumineszenz-Imaging - vom Block zum Modul*, Fraunhofer-Verlag, 2012.
- [109] T. Trupke, and R.A. Bardos, *Photoluminescence: a surprisingly sensitive lifetime technique*, Proceedings of the 31st IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Orlando, Florida, USA (2005), 903-906
- [110] L.J. van der Pauw, *A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape*, Philips Research Reports 13 (1958), 1-9.
- [111] R.J. Bell, *Introductory Fourier transform spectroscopy*, Academic Press, 1972.
- [112] P.R. Griffiths, and J.A. De Haseth, *Fourier transform infrared spectrometry*, Wiley, 1986.
- [113] C. Hebling, *Untersuchung von Defekten an Solarzellenmaterial mittels Fourierspektroskopie*, Diplomarbeit, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau (1991).
- [114] W. Herres, and J. Gronholz, *Understanding FT-IR data processing. Part 1: Data Acquisition and Fourier Transformation*, Intelligent instruments & computers 1 (1984).
- [115] J. Gronholz, and W. Herres, *Understanding FT-IR data processing. Part 2: Details of the Spectrum Calculation*, Intelligent instruments & computers 3 (1985).
- [116] J. Gronholz, and W. Herres, *Understanding FT-IR data processing. Part 3: Further Useful Computational Methods*, Intelligent instruments & computers 3 (1985).
- [117] J. Geilker, *Cz-Silicium aus kompensiertem umg-Feedstock: Materialeigenschaften, Eignung für die Solarzellenfertigung und Möglichkeiten zur Qualitätskontrolle*, Diplomarbeit, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg (2010).
- [118] P.A. Schumann, Jr., W.A. Keenan, A.H. Tong, H.H. Gegenwarth, and C.P. Schneider, *Silicon optical constants in the infrared*, Journal of the Electrochemical Society: Solid-State Science 118 (1971), 145-148.
- [119] J. Isenberg, *Neue Infrarotmesstechniken der Photovoltaik*, Dissertation, Universität Konstanz (2003).
- [120] J. Haunschild, J. Broisch, I.E. Reis, and S. Rein, *Quality Control of Czochralski Grown Silicon Wafers in Solar Cell Production Using Photoluminescence Imaging*, Proceedings of the 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Hamburg, Germany (2011), 1025-1030

- [121] J. Haunschild, J. Broisch, I. Reis, and S. Rein, *Cz-Si wafers in solar cell production: efficiency-limiting defects and material quality control*, Photovoltaics International (2012), 40-46.
- [122] D. Biro, R. Preu, S.W. Glunz, S. Rein, J. Rentsch, G. Emanuel, I. Brucker, T. Faasch, C. Faller, G. Willeke, et al., *PV-Tec: Photovoltaic technology evaluation center - design and implementation of a production research unit*, Proceedings of the 21st European Photovoltaic Solar Energy Conference, Dresden, Germany (2006), 621-624
- [123] J. Haunschild, I.E. Reis, J. Geilker, and S. Rein, *Detecting efficiency-limiting defects in Czochralski-grown silicon wafers in solar cell production using photoluminescence imaging*, physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters 5 (2011), 199-201.
- [124] S. Rein, W. Kwapil, J. Geilker, G. Emanuel, M. Spitz, I. Reis, A. Weil, D. Biro, M. Glatthaar, A.K. Soiland, et al., *Impact of compensated solar-grade silicon on czochralski silicon wafers and solar cells*, Proceedings of the 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Hamburg, Germany (2009), 1140-7
- [125] A. Herguth, G. Schubert, M. Kaes, and G. Hahn, *A New Approach to Prevent the Negative Impact of the Metastable Defect in Boron Doped CZ Silicon Solar Cells*, IEEE 4th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Waikoloa, Hawaii (2006), 940-943
- [126] A. Herguth, G. Schubert, M. Kaes, and G. Hahn, *Investigations on the long time behavior of the metastable boron–oxygen complex in crystalline silicon*, Progress in Photovoltaics: Research and Applications 16 (2008), 135-140.
- [127] P. Rothhardt, R. Keding, A. Wolf, and D. Biro, *Co-diffusion from solid sources for bifacial n-type solar cells*, physica status solidi (RRL) – Rapid Research Letters 7 (2013), 623-626.
- [128] F. Fertig, K. Krauß, J. Greulich, F. Clement, D. Biro, R. Preu, and S. Rein, *The BOSCO solar cell - a both sides collecting and contacted structure*, phys. stat. sol. (RRL) (submitted, 2014).
- [129] W. Schröter, V. Kveder, M. Seibt, A. Sattler, and E. Spiecker, *Mechanisms and computer modelling of transition element gettering in silicon*, Solar Energy Materials and Solar Cells 72 (2002), 299-313.
- [130] P. Saint-Cast, J. Benick, D. Kania, L. Weiss, M. Hofmann, J. Rentsch, R. Preu, and S.W. Glunz, *High-Efficiency c-Si Solar Cells Passivated with ALD and PECVD Aluminum Oxide*, IEEE Electron Device Letters 31 (2010), 695-7.
- [131] J. Schön, A. Haarahiltunen, D.P. Fenning, T. Buonassisi, H. Savin, W. Warta, and M.C. Schubert, *Modeling the size distribution of iron silicide precipitates in multicrystalline silicon*, Proceedings of the 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Austin, Texas, USA (2012), 292-296
- [132] U. Jäger, *Selektive Laserdiffusion für hocheffiziente Solarzellen aus kristallinem Silicium*, Dr. Hut, 2013.
- [133] J. Schmidt, A. Cuevas, S. Rein, and S.W. Glunz, *Fill factor limitations and non-ideal diode behaviour of Czochralski silicon solar cells due to light-induced recombination centres*, Proceedings of the 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich, Germany (2001), 1396-1399
- [134] T.W. Hicks, A.E. Organ, and N. Riley, *Oxygen transport in magnetic czochralski growth of silicon with a non-uniform magnetic field*, Journal of Crystal Growth 94 (1989), 213-228.

- [135] S. Jana, S. Dost, V. Kumar, and F. Durst, *A numerical simulation study for the Czochralski growth process of Si under magnetic field*, International Journal of Engineering Science 44 (2006), 554-573.
- [136] A. Cuevas, *Modelling silicon characterisation*, Energy Procedia 8 (2011), 94-99.
- [137] A. Cuevas, and R. Sinton, *Simple modelling of solar cells*, Proceedings of the 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference, Valencia, Spain (2008), 315-319
- [138] J. Schmidt, A. Cuevas, S. Rein, and S.W. Glunz, *Impact of light-induced recombination centres on the current–voltage characteristic of czochralski silicon solar cells*, Progress in Photovoltaics: Research and Applications 9 (2001), 249-255.

Veröffentlichungen

Wissenschaftliche Artikel

J. Broisch, J. Haunschild, S. Rein, A new Method for the *Determination of the Dopant-related Base Resistivity Despite the Presence of Thermal Donors*, (submitted)

J. Broisch, F. Schindler, M. C. Schubert, F. Fertig, S. Rein, *Resistivity, Doping Concentrations and Carrier Mobilities in Compensated n- and p-type Czochralski Silicon: Comparison of Measurements and Simulations and Consistent Description of Material Parameters*, (to be submitted)

F. Fertig, J. Broisch, D. Biro, S. Rein, *Stability of the regeneration of the boron-oxygen complex in silicon solar cells during module certification*, Solar Energy Materials and Solar Cells 121, 2014, p. 157-162

F. Fertig, J. Greulich, J. Broisch, D. Biro, S. Rein, *Stability of the regeneration of the boron-oxygen complex in silicon solar cells during module integration*, Solar Energy Materials and Solar Cells 115, 2013, p. 189-198

F. Schindler, M. C. Schubert, A. Kimmerle, J. Broisch, S. Rein, W. Kwapil, W. Warta, *Modeling majority carrier mobility in compensated crystalline silicon for solar cells*, Solar Energy Materials and Solar Cells 106, 2012, p.31-36

J. Haunschild, I. E. Reis, J. Geilker, S. Rein, *Detecting efficiency-limiting defects in Czochralski-grown silicon wafers in solar cell production using photoluminescence imaging*, Physica Status Solidi RRL 5, 2011, p.199-201

F. Schindler, J. Geilker, W. Kwapil, W. Warta, M.C. Schubert, *Hall Mobility in multicrystalline Silicon*, Journal of Applied Physics 110, 2011, p. 043722

G. Krugel, W. Wolke, J. Geilker, S. Rein, R. Preu, *Impact of Hydrogen Concentration on the Regeneration of Light Induced Degradation*, Energy Procedia 8, 2011, 47-51

Konferenzbeiträge

J. Broisch, J. Haunschild, S. Rein, *Determination of the dopant-related base resistivity despite the presence of thermal donors*, (Abstract accepted to 29th European PV-SEC 2014)

F. Schindler, W. Warta, M. Forster, J. Broisch, J. Schön, J. Giesecke, S. Rein, M. C. Schubert, *Towards a unified Model for Carrier Mobilities in Crystalline Silicon*, Solar Energy Materials and Solar Cells (accepted for 4th SiliconPV 2014)

J. Broisch, J. Schmidt, J. Haunschild, S. Rein, *UMG n-type Cz-Silicon: Influencing Factors of the Light-induced Degradation and its Suitability for PV Production*, Energy Procedia (accepted for 4th SiliconPV 2014)

J. Broisch, S. Rein, J. Schmidt, F. Fertig, A.-K. Soiland, J. O. Odden, *Lowly-doped Compensated Solar-grade Cz-Silicon for High Efficiency Solar Cell Processes*, in: Proceedings of the 27th European PV Solar Energy Conference and Exhibition, Frankfurt, Germany, 2012

F. Fertig, K. Krauß, I. Geisemeyer, J. Broisch, H. Höffler, J. O. Odden, A.-K. Soiland, S. Rein, *Fully solderable large-area screen-printed Al-BSF p-Type mc-Si Solar Cells from 100% Solar Grade Feedstock yielding Eta > 17%*, in: Proceedings of the 27th European PV Solar Energy Conference and Exhibition, Frankfurt, Germany, 2012

J. Haunschild, J. Broisch, I. E. Reis, S. Rein, *Quality Control of Czochralski grown Silicon Wafers in Solar Cell Production using Photoluminescence Imaging*, in: Proceedings of the 26th European PV Solar Energy Conference and Exhibition, Hamburg, Germany, 2011

Patentanmeldungen

J. Haunschild, J. Broisch, S. Rein, *Verfahren zur Bestimmung der Dotierung unter Präsenz von thermischen Donatoren*, Deutsche Patentanmeldung Nr. 10 2014 205 323.4, Deutsches Patent- und Markenamt München, Germany

Danksagungen

Ein herzliches Danke an alle, die mich in den letzten Jahren mit Rat und Tat auf dem Weg zu dieser Arbeit unterstützt haben und erst recht an diejenigen, die immer für mich da waren, wenn mal nicht alles so lief wie erhofft.

Herrn Professor Weber möchte ich für die gute Betreuung und die anregenden Gespräche danken.

Stefan Rein danke ich für die Möglichkeit diese Arbeit am ISE durchführen zu können und für die Zeit und Mühe, die er in meine Betreuung investiert hat.

Ich danke Jonas Haunschild für die gute fachliche und freundschaftliche Betreuung und ganz besonders dafür, dass er immer ein offenes Ohr hatte, wenn ich mit meinen größeren oder kleineren Problemen zu ihm gekommen bin.

Ein ganz besonders großes Dankeschön geht an meinen Ehemann Sebastian Broisch. Nicht nur dafür, dass er immer für mich da war, mich motiviert hat und so manche Frustphase mit mir durchgestanden hat, sondern auch dafür, dass er mir fürs Zusammenschreiben den Rücken vollständig frei gehalten hat.

Auch meinen Eltern möchte ich danken, dass sie es mir ermöglicht haben diesen Weg zu gehen und immer für mich da waren/sind. Und natürlich dafür, dass sie sich sehr sorgfältig als Korrekturleser durch die komplette Arbeit gequält haben.

Ebenfalls danken möchte ich meinen Schwiegereltern. Sie hatten immer ein offenes Ohr und unterstützten wo es nur ging.

Johanna Schmidt möchte ich für ihren Einsatz und ihre gewissenhafte Arbeit während ihrer Zeit als Diplomandin danken, ohne die so manche langwierige Messreihe nicht möglich gewesen wäre.

Meinen Bürokollegen Gernot Emanuel, Meinrad Spitz, Fabian Fertig, Karin Krauß, Isolde Reis und Teodora Chipei danke ich für die gute Zusammenarbeit, die Hilfsbereitschaft und die freundschaftliche Atmosphäre im Büro.

Bei allen anderen PTQ'lern möchte ich mich für die gute Zusammenarbeit, die Unterstützung bei der Probenherstellung oder bei Messungen bedanken. Ein besonderer Dank geht an unseren Bereichsleiter Ralf Preu und die Abteilungsleiter Daniel Biro, Jochen Rentsch und Stefan Rein, die die angenehme Arbeitsatmosphäre in der PTQ erst möglich machen. Dir Daniel, möchte ich zusätzlich dafür danken, dass du immer einen lustigen Spruch auf den Lippen hast, um einen wieder aufzuheitern, wenn z.B. 150 UMG-Solarzellen den Bach runter gegangen sind: „Bullshit in, bullshit out“ ☺

Florian Schindler und Tim Niewelt möchte ich für die gute Zusammenarbeit – auch über die Bereichsgrenzen hinaus – danken. Die anregenden Diskussionen über Mobilitäten oder den Bor-Sauerstoff-Komplex haben immer viel Spaß gemacht.

Den vielen lieben Korrekturlesern, die sich die größte Mühe gegeben haben auch noch den letzten Fehler zu finden und dafür ihre Freizeit geopfert haben, möchte ich von Herzen danken: Marcel Tondorf, Christian Disch, meinen Eltern, Tim Niewelt, Florian Schindler, Saskia Tondorf, Anna Fesenbeck, Kai Fesenbeck, Jonas Schön und Anamaria Moldovan.

Den lieben Kollegen, die mich in der letzten Phase des Zusammenschreibens während der Silicon PV motiviert, aufgemuntert und unterstützt haben, gilt ein weiterer Dank. Stellvertretend für euch alle danke ich Georg Krugel, Tim Niewelt und vor allem Anamaria Moldovan, die ohne zu klagen mein Getippe am späten Abend ertragen hat.

In der Dissertation »Einfluss von Materialdefekten in monokristallinem Silicium in der industriellen Solarzellenfertigung« wurden Silicium-Feedstockmaterialien aus alternativen Aufreinigungsrouten, wie Fluidized-Bed-Reactor und Upgraded Metallurgical Grade, auf ihre Eignung als Material für monokristalline Solarzellen untersucht. Der Fokus dieser Untersuchung in diesen Materialien lag auf spezifischen Materialdefekten von monokristallinem Silicium, wie z.B. dem Bor-Sauerstoff-Komplex. Darüber hinaus wurden noch Methoden zur Bestimmung des dotierstoffabhängigen spezifischen Basiswiderstandes an as-cut Czochralski Wafern und zur Bestimmung der Dotierstoffkonzentration entlang kompensierter (UMG) Siliciumkristalle aus positionsabhängigen Basiswiderstandsmessungen entwickelt.



ISBN 978-3-8396-0804-3

